

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAURÍCIO ALBERTO POLETTI PAPI

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS COMPÓSITOS MODIFICADOS COM A  
RESINA DE TROCA CATIÔNICA (AMBERLITE IR120) PARA DETERMINAÇÃO  
NÃO-ENZIMÁTICA DA GLICOSE E DO PESTICIDA CARBENDAZIM

CURITIBA

2018

MAURÍCIO ALBERTO POLETTI PAPI

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS COMPÓSITOS MODIFICADOS COM A  
RESINA DE TROCA CATIONICA (AMBERLITE IR120) PARA DETERMINAÇÃO  
NÃO-ENZIMÁTICA DA GLICOSE E DO PESTICIDA CARBENDAZIM

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em  
Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade  
Federal do Paraná, como requisito parcial à  
obtenção do título de Doutor em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino-  
Júnior

Co-orientador: Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

P215d

Papi, Maurício Alberto Poletti

Desenvolvimento de eletrodos compósitos modificados com a resina de troca catiônica (Amberlite IR120) para determinação não-enzimática da glicose e do pesticida carbendazim [recurso eletrônico] / Maurício Alberto Poletti Papi. – Curitiba, 2018.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientador: Luiz Humberto Marcolino Júnior – Coorientador: Márcio Fernando Bergamini

1. Eletrodos. 2. Detectores químicos. 3. Resinas. 4. Cobre. 5. Sangue. 6. Fungicidas. 7. Suco de frutas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Marcolino Júnior, Luiz Humberto. III. Bergamini, Márcio Fernando. IV. Título.

CDD: 543.4

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

## TERMO DE APROVAÇÃO


MAURÍCIO ALBERTO POLETTI PAPI

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS COMPÓSITOS MODIFICADOS COM A  
RESINA DE TROCA CATIONICA (AMBERLITE IR120) PARA DETERMINAÇÃO  
NÃO-ENZIMÁTICA DA GLICOSE E DO PESTICIDA CARBENDAZIM


Tese de doutorado aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química Analítica no Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Exatas da Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:




Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Jr. - Presidente  
Dep. de Química – UFPR




Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes  
Dep. de Química – UFSCar



Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes  
Dep. de Física e Química – UNESP



Prof.ª Dr.ª Andrea Pinto de Oliveira  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Gilberto Abate  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 27 de setembro de 2018.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os integrantes do LabSensE, professores, mestrandos doutorandos, ICs, pois eles que me mantiveram firme durante toda a trajetória de cursar um doutorado, já passando comigo o mestrado também.

Aos meus orientadores professores doutores Luiz e Márcio pela orientação (óbvio, orientadores-orientação) em me guiar pelo percurso de uma pós-graduação, mantendo-se como amigos e companheiros, inclusive por momentos onde não consegui me sustentar firme, tomando decisões que podiam se prejudicar para me favorecer.

Aos professores Dr. Márcio P. de Araújo, pela dedicação em corrigir todos os relatórios escritos, Dra. Andrea P. de Oliveira, Dr. Gilberto Abate, Dra. Noemi Nagata, Dr. Ronaldo Spezia Nunes e Dr. Fernando Cruz de Moraes, por aceitarem corrigir e participar nas bancas nas etapas de qualificação e defesa de tese. A todos os professores do Departamento de Química que me auxiliaram, tiraram dúvidas e ministraram aulas.

A todos os alunos e amigos do GQM, Síntese Orgânica, LaQMA, e demais laboratórios. Em especial ao Mascote, Carol, Samantha, Gabriel, Fábio, Emerson e Edi por toda a convivência e ajuda durante a parte experimental, disponibilizando tempo e atenção.

Ao departamento de Ciência Biológicas e em especial a Profa. Ida Cristina Gubert e ao pessoal do CEP da UFPR, pelo auxílio desde o desenrolar à aprovação do projeto no comitê de ética em pesquisa. E ao Laboratório de Análises São José, pela coleta e processamento de amostras.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) e em especial ao Deonir Agustini, que além de executar as análises com os meus “pedidos especiais”, também foi um ótimo amigo e companheiro de trabalho.

Um agradecimento muito especial a Pri, Mikka, Vibe, Ava e minha prima Carla, por estarem presentes num período conturbado que foi cursar o doutorado, me aceitando e me compreendendo, quando nem eu mesmo consegui fazer.

À Eduarda, Fran, Sabrina e minha prima Taisa, por compartilharem comigo moradia e carinho.

À minha família, mãe, meus irmãos Carlos e M. Fernanda pela presença, seus abraços, suas palavras, apoio, compreensão, amor e amizade, que dão sentido à minha vida e a tornam mais fácil e prazerosa de viver.

À CAPES pela bolsa concedida e projetos financiados.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho, muito obrigado!

## RESUMO

A determinação da glicose por sensores eletroquímicos é amplamente investigada, devido à sua importância no cenário mundial, principalmente pelo aumento do número de pacientes com *diabetes mellitus*. Atualmente, busca-se novos materiais não-biológicos capazes de oxidar glicose com boa resposta eletroquímica, como o Cu (III), que possui alta atividade eletrocatalítica. No presente trabalho, foram imobilizados íons cobre em resina de troca catiônica (Amberlite IR 120H) e usados para criar o eletrodo compósito (ECR-Cu) para quantificar a glicose. O eletrodo compósito apresentou boa precisão e exatidão, exibindo uma faixa linear de trabalho de  $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  a  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e um limite de detecção (LD) de  $1,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ . O sensor foi aplicado na determinação de glicose no sangue humano, sem interferência na sensibilidade por espécies eletroativas presentes no sangue, com recuperação ou 100-108%. A resina de troca catiônica (Amberlite IR 120H) também pode ser usada para pré-concentração de cátions orgânicos, como o carbendazim, não apenas como uma fase suporte. O carbendazim é um fungicida empregado em diversas culturas agrícolas, como a manga. O eletrodo composto de resina (ECR) foi aplicado para determinar este fungicida, e parâmetros relacionados como quantidade de resina utilizada na composição do eletrodo composto, pH e tempo de incorporação, parâmetros instrumentais foram estudados. Sob condições otimizadas, uma curva analítica foi obtida para a determinação de carbendazim empregando RCE que apresentou uma faixa de resposta linear entre  $80,0 \text{ nmol L}^{-1}$  a  $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ , com LD de  $19 \text{ nmol L}^{-1}$  calculado. Estudos de adição e recuperação de sucos de frutos de manga enriquecidos com analito foram realizados, resultando em recuperações que variaram de 97 a 99% das amostras de suco.

Palavras-chave: Resina de troca iônica. Cobre. Diabetes. Sangue. Fungicida. Suc de fruta.

## ABSTRACT

Determination of glucose by an electrochemical sensor, is widely research due to its importance on the world stage, mainly by the increasing number of patients with *diabetes mellitus*. Currently, hunt up non-biological materials that can oxidize glucose with good electrochemical response, such as Cu (III) which has a high electrocatalytic activity. In the present work, it was immobilized copper ions in a cation exchange resin (Amberlite IR 120H) and used to create a composite electrode RCE-Cu to quantification of glucose. The composite electrode showed a good accuracy and robustness, exhibit a linear dynamic range of  $5.0 \mu\text{mol L}^{-1}$  to  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$ , and a limit of detection (LOD) of  $1.8 \mu\text{mol L}^{-1}$ . The sensor was applied in determination of glucose in human blood, without interference nor sensitivity affected by species present in blood, with recovery of 100-108%. The cation exchange resin (Amberlite IR 120H) can be used to preconcentration of organic cations, like carbendazim, not just as support phase. Carbendazim is a fungicide employed in several agricultural culture, like mango. A resin composite electrode (RCE) was applied to determinate this fungicide, related parameters such as amount of resin used in the composition of the composite electrode, pH and incorporation time, instrumental parameters was studied. Under optimized conditions, an analytical curve was obtained for the determination of carbendazim employing RCE, which showed a linear response range between  $80,0 \text{ nmol L}^{-1}$  to  $2.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ , with LOD of  $19 \text{ nmol L}^{-1}$ . Studies of addition and recovery in mango fruit juice spiked with analyte were performed, yielding recoveries ranging from 97-99% of juice samples.

Keywords: Ion exchange resin. Copper. Diabetes. Blood. Fungicide. Fruit juice.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 –	REPRESENTAÇÃO DE UMA RESINA DE TROCA CATIÔNICA, COM SUA MATRIZ POLIMÉRICA SÍTIO TROCADOR IÔNICO E ÍON MÓVEL.....	21
FIGURA 2 –	ELETRODO IMPRESSO MODIFICADO COM RESINA TOSFLEX INCORPORADA COM FERRICIANETO PARA DETERMINAÇÃO DE SULFETOS.....	25
FIGURA 3 –	ESTRUTURA MOLECULAR DO CARBENDAZIM NA FORMA PROTONADA.....	31
FIGURA 4 –	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DO MODIFICADOR.....	37
FIGURA 5 –	PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO MODIFICADO COM RESINA ...	38
FIGURA 6 –	IMAGEM ILUSTRATIVA DAS ETAPAS ENVOLVIDAS NAS MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS.....	42
FIGURA 7 –	FOTOGRAFIAS DA RESINA AMBERLITE IR 120H INCORPORADA COM Cu(II) A) ANTES B) APÓS MACERAÇÃO.....	46
FIGURA 8 –	IMAGENS DE MEV-EDS OBTIDAS DA PÉROLA INTEIRA DA RESINA INCORPORADA COM Cu(II), A) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, B) IMAGEM APENAS CAPTURANDO O COMPRIMENTO DE ONDA K DO COBRE.....	46
FIGURA 9 –	IMAGENS DE MEV-EDS OBTIDAS DA PÉROLA FRATURADA AO MEIO DA RESINA INCORPORADA COM Cu(II), A) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, B) IMAGEM APENAS CAPTURANDO O COMPRIMENTO DE ONDA L DO COBRE. ....	47
FIGURA 10 –	ESPECTRO EDS OBTIDO COM LEITURA NA PEROLA INTEIRA (PARTE EXTERNA) E NA PEROLA FRACIONADA (PARTE INTERNO, <i>INSERT</i> : TABELA COM A DISTRIBUIÇÃO NA PORCENTAGEM ATÔMICA DOS ELEMENTOS MONITORADOS...	47
FIGURA 11 –	CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA OBTIDO DA RESINA DE TROCA CATIÔNICA PROTONADA E INCORPORADA COM Cu(II) EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO COM RAMPA DE AQUECIMENTO DE 10° C min <sup>-1</sup> .....	48

FIGURA 12 –	VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS, COM CINCO MEDIDAS CONSECUTIVAS, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ EM NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . ....	49
FIGURA 13 –	IMAGENS DE MEV-EDS PARA O ELETRODO MODIFICADO (A), COM MAPEAMENTO QUÍMICO DO CARBONO (B - VERDE), ENXOFRE (C - VERMELHO), COBRE (D - LARANJA), OXIGÊNIO (E- AZUL) E A COMBINAÇÃO DE TODOS OS ELEMENTOS (F). .	51
FIGURA 14 –	VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS EM SOLUÇÃO $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ DE NaOH CONTENDO $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ DE GLICOSE MOSTRANDO O EFEITO DA VELOCIDADE DE VARREDURA SOBRE O PERFIL VOLTAMÉTRICO A) E B) A DEPENDÊNCIA DAS CORRENTES ANÓDICAS COM A RAIZ QUADRADA DA VELOCIDADE DE VARREDURA. VARIANDO A VELOCIDADE DE VARREDURA DE 5 A $150 \text{ mV S}^{-1}$ .....	53
FIGURA 15 –	VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DE GLICOSE $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ PARA O EPC (PRETO) PARA O ECR-H (VERMELHO), E PARA O ECR-Cu (roxo) [BRANCO PARA o ECR-Cu (azul)] EM NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , $v = 50 \text{ m s}^{-1}$ .....	54
FIGURA 16 –	ILUSTRAÇÃO DO MECANISMO ELETROQUÍMICO-QUÍMICO' PARA FORMAÇÃO DO CU(III) E OXIDAÇÃO DA GLICOSE .....	56
FIGURA 17 –	CRONOPOTENCIÓGRAMA DE ECR-CU EM NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ANTES DO PRÉ-TRATAMENTO ( <b>AZUL</b> ) E APÓS O PRÉ-TRATAMENTO ( <b>PRETO</b> ) E APÓS O PRÉ-TRATAMENTO COM ADIÇÃO DE $50,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ DE GLICOSE ( <b>VERMELHO</b> ) .....	57
FIGURA 18 –	CRONOAMPEROGRAMA OBTIDO PARA A DETERMINAÇÃO DE GLICOSE NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE $0,10$ A $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ PARA O EPC (PRETO) PARA O ECR-H (VERMELHO), E PARA O ECR-Cu (AZUL), A) CRONOAMPEROGRAMAS REALIZADOS APLICANDO-SE UM POTENCIAL DE $+0,70 \text{ V}$ E, B) RELAÇÃO ENTRE AS CORRENTES OBTIDAS PARA CADA ELETRODO E A CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE ADICIONADA .....	57
FIGURA 19 –	VARIAÇÃO DA SENSIBILIDADE DE CALIBRAÇÃO OBTIDA PARA ELETRODOS PREPARADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES	

	DE MODIFICADOR NA PASTA DE CARBONO, VARIANDO-SE DE 1% A 10% (m/m). POTENCIAL APLICADO DE +0,70 V (n=5).....	59
	- ESTUDO DO POTENCIAL APLICADO PARA A REALIZAÇÃO DA CRONOAMPEROMETRIA, VARIANDO-SE DE 0,50 V A 0,75 V. QUANTIDADE DE MODIFICADOR NA PASTA DE CARBONO FIXADA EM 10% (m/m). ....	60
FIGURA 20 –	CRONOAMPEROGRAMA OBTIDO PARA CONSECUTIVAS ADIÇÕES DE GLICOSE DE $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ DE GLICOSE EM NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ a 0,70 V. DESTAQUE: AMPLIAÇÃO DE 0 A 200 S. ....	61
FIGURA 21 –	CURVA ANALÍTICA OBTIDA PARA DETERMINAÇÃO DE GLICOSE DE $5,0 \times 10^{-6}$ A $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . DESTAQUE: AMPLIAÇÃO DE $5,0 \times 10^{-6}$ A $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (n=4).....	62
FIGURA 22 –	PORCENTAGEM MÉDIA DO SLOPE PARA UMA FAIXA DE $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ A $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ DE GLICOSE; A) CURVAS ANALÍTICAS REALIZADAS EM UM MESMO ELETRODO, E B) CURVAS ANALÍTICAS REALIZADAS COM ELETRODOS DIFERENTES.....	63
FIGURA 23 –	RESPOSTA AMPEROMÉTRICA REFERENTE A ADIÇÃO DE $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ DE GLICOSE, ADIÇÕES CONSECUTIVAS DE ÁCIDO ASCÓRBICO, DOPAMINA E ÁCIDO ÚRICO $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ SEGUIDA DE UMA NOVA A ADIÇÃO DE $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ DE GLICOSE (TODAS AS ADIÇÕES ESTÃO INDICADAS), EM NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ A +0,70 V. ...	64
FIGURA 24 –	GRÁFICO DO MÉTODO DE ADIÇÃO DE PADRÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE GLICOSE NO SORO DE SANGUE ..... – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO APÓS PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CARBENDAZIM $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ EM KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 1,0 POR 5 MIN. ELETRÓLITO SUPORTE KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5,0, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	65 67
FIGURA 25 –	VOLTAMOGRAMAS DE VARREDURA LINEAR PARA OS ELETRODOS EPC E ECR APÓS PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CARBENDAZIM $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ EM KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 1,0 POR 5 MIN. ELETRÓLITO SUPORTE KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5,0, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . AMPLIAÇÃO DOS SINAIS PARA O EPC. ....	69

FIGURA 26 –	DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES DO CARBENDAZIM EM FUNÇÃO DO pH .....	70
FIGURA 27 –	A) VOLTAMOGRAMAS LINEARES COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE 100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DE CARBENDAZIM POR 5 MIN OBTIDAS A PARTIR DE 5 MEDIDAS CONSECUTIVAS; B) CORRENTES DE PICO ANÓDICA PARA AS MEDIDAS CONSECUTIVAS, LEITURA EM ELETRÓLITO KCl 0,10 $\text{mol L}^{-1}$ , pH 3,0, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	71
FIGURA 28 –	A) VOLTAMOGRAMAS DE VARREDURA LINEAR EM KCl 0,10 $\text{mol L}^{-1}$ , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ AJUSTADO EM pH DE 1,0 A 9,0, APÓS PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM SOLUÇÃO KCl 0,10 $\text{mol L}^{-1}$ , pH 3,0 CONTENDO 100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DE CARBENDAZIM, POR 1 MIN; B) CORRELAÇÃO DAS CORRENTES E POTENCIAIS DE PICO ANÓDICO, PARA OS DIFERENTES pH DE LEITURA ( $n=3$ ) .....	72
FIGURA 29 –	A) VOLTAMOGRAMAS DE VARREDURA LINEAR OBTIDO EM KCl 0,10 $\text{mol L}^{-1}$ AJUSTADA EM pH 2,0 e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ APÓS PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM SOLUÇÃO DE KCl 0,10 $\text{mol L}^{-1}$ EM pH DE 1,0 A 7,0, CONTENDO 100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DE CARBENDAZIM POR 1 MIN; B) CORRELAÇÃO DAS CORRENTES E POTENCIAIS DE PICO ANÓDICO, PARA OS DIFERENTES pH DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO ( $n=3$ ) .....	73
FIGURA 30 –	A) VOLTAMOGRAMAS LINEAR (LSV) (–) E PULSO DIFERENCIAL (DPV) (–) COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE 100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DE CARBENDAZIM POR 1 min, KCl 0,10 $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,0. LEITURA EM KCl 0,10 $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,0, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; $\Delta_{EP} = 50 \text{ mV}$ , $\Delta_{TP} = 50 \text{ ms}$ , $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ; B) VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE CARBENDAZIM DE 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (–) e 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (–) por 1 min .	74
FIGURA 31 –	A) VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL VARIANDO-SE DE 5%, 7,5% E 10% (m/m) DE MODIFICADOR COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE CARBENDAZIM DE 100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ , POR 1 min, KCl 0,10 $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,0. LEITURA EM KCl 0,10 $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,0, $\Delta_{EP} = 50 \text{ mV}$ , $\Delta_{TP} = 50 \text{ ms}$ , $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . B) RESPOSTAS	

VOLTAMÉTRICAS OBTIDAS PARA O ESTUDO DA QUANTIDADE DE MODIFICADOR NO ELETRODO COMPÓSITO, VARIANDO-SE DE 5%, 7,5% E 10% (M/M), AQUISIÇÃO DAS CORRENTES DE PICO ( $I_{PA}$ ) COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE CARBENDAZIM DE 100,0 10,0 e 1,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , POR 1 min, KCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,0. (n=3).....76

FIGURA 32 – A) VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL VARIANDO-SE O TEMPO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE 1 A 20 min, DE 100,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  DE CARBENDAZIM, KCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,0. LEITURA EM KCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,0,  $\Delta EP = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta TP = 50 \text{ ms}$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . B) RESPOSTAS VOLTAMÉTRICAS OBTIDAS PARA O ESTUDO TEMPO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE 1 A 20 min, AQUISIÇÃO DAS CORRENTES DE PICO ( $I_{PA}$ ) COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE CARBENDAZIM DE 100,0 10,0 E 1,0 KCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,0. (n=3) .....77

FIGURA 33 – A) VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL VARIANDO-SE A CONCENTRAÇÃO DE CARBENDAZIM, KCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2. LEITURA EM KCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,0,  $\Delta EP = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta TP = 50 \text{ ms}$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . B) RESPOSTAS VOLTAMÉTRICAS OBTIDAS AQUISIÇÃO DAS CORRENTES DE PICO ( $I_{pa}$ ) COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE CARBENDAZIM (n=3) .....78

FIGURA 34 – VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL COM 6 ELETRODOS DIFERENTES, NA CONCENTRAÇÃO DE 1,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  DE CARBENDAZIM, KCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,0. LEITURA EM KCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,0,  $\Delta EP = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta TP = 50 \text{ ms}$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . B) COMPARAÇÃO DAS INTENSIDADES DE CORRENTE ANÓDICA PARA DIFERENTES ELETRODOS (n=6) .....80

FIGURA 35 – VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL COM ADIÇÃO DA AMOSTRA (5,00  $\text{mg L}^{-1}$ ) SEGUIDA DE ADIÇÕES CONSECUTIVAS DO PADRÃO DE CARBENDAZIM, KCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,0. LEITURA EM KCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,0,  $\Delta EP = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta TP = 50 \text{ ms}$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . B) GRÁFICO DO MÉTODO DE ADIÇÃO PADRÃO

FIGURA 36 – PARA A DETERMINAÇÃO DE CARBENDAZIM EM SUCO DE MANGA (n=3) .....	82
---	----

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1	SENSORES ELETROQUÍMICOS .....	17
1.2	MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS .....	18
1.3	RESINAS DE TROCA IÔNICA .....	20
1.3.1	Emprego de resinas de troca iônica na construção de sensores eletroquímicos .....	23
1.4	Cobre .....	26
1.5	Glicose .....	28
1.6	Carbendazim .....	31
1.6.1	Manga .....	33
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>35</b>
2.1	OBJETIVOS GERAIS .....	35
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	35
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>36</b>
3.1	REAGENTES E EQUIPAMENTOS .....	36
3.2	PREPARAÇÃO DO MODIFICADOR DE COBRE (II) SUPORTADO EM RESINA DE TROCA CATIÔNICA .....	36
3.3	CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	37
3.4	CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA .....	37
3.5	PREPARAÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO MODIFICADO COM RESINA DE TROCA CATIÔNICA INCORPORADA COM Cu(II) (ECRCu) PARA DETERMINAÇÃO DE GLICOSE .....	38
3.5.1	Caracterização Voltamétrica .....	39
3.5.2	Avaliação da quantidade de modificador .....	39
3.5.3	Avaliação do potencial aplicado .....	39
3.5.4	Determinação da faixa linear e parâmetros de mérito .....	40
3.5.5	Estudo de concomitantes (possíveis interferentes) .....	40
3.5.6	Aplicação para determinação de glicose em plasma sanguíneo .....	40

3.6	AVALIAÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO MODIFICADO COM RESINA CATIÔNICA (ECR) PARA A DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CARBENDAZIM.....	41
3.6.1	Avaliação voltamétrica do ECR como eletrodo de trabalho para a determinação de carbendazim.....	41
3.6.2	Investigação da solução de análise e pré-concentração .....	42
3.6.3	Avaliação da técnica voltamétrica empregada.....	42
3.6.4	Composição mássica dos eletrodos compósitos .....	43
3.6.5	Investigação do tempo de pré-concentração .....	43
3.6.6	Determinação da faixa linear e parâmetros de mérito .....	43
3.6.7	Aplicação para determinação de carbendazim em amostras de suco de manga.....	43
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
4.1	AVALIAÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO MODIFICADO COM RESINA CATIÔNICA (ECR) CONTENDO ÍONS COBRE PARA A DETERMINAÇÃO NÃO ENZIMÁTICA DE GLICOSE .....	45
4.1.1	Preparação e caracterização do modificador de Cu(II) suportado em resina de troca catiônica.....	45
4.1.2	Comportamento voltamétrico do eletrodo compósito modificado com resina de troca catiônica contendo íons Cu(II) (ECRCu).....	49
4.1.3	Caracterização espectroscópica do eletrodo compósito modificado com resina de troca catiônica contendo íons Cu(II) (ECRCu).....	51
4.1.4	Avaliação voltamétrica do eletrodo compósito modificado na presença de glicose .....	53
4.1.5	Otimização da confecção do eletrodo e metodologia analítica .....	58
4.1.6	Obtenção dos Parâmetros Analíticos de Mérito.....	60
4.1.7	Efeito de concomitantes (possíveis interferentes) .....	63
4.1.8	Determinação de glicose em plasma sanguíneo .....	65
4.1.9	Estudo de Recuperação da amostra .....	66



4.2	AVALIAÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO MODIFICADO COM RESINA CATIÔNICA (ECR) PARA A DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CARBENDAZIM.....	67
4.2.1	Comportamento voltamétrico do Carbendazim.....	67
4.2.2	Avaliação do pH das soluções de pré-concentração e análise.....	71
4.2.3	Avaliação da técnica voltamétrica empregada.....	74
4.2.4	Estudo da quantidade de resina de troca iônica no Eletrodo Compósito.....	76
4.2.5	Estudo do tempo de pré-concentração do Carbendazim.....	77
4.2.6	Desenvolvimento do método analítico para a determinação de carbendazim ..	78
4.2.7	Estudo de Reprodutibilidade.....	80
4.2.8	Determinação de Carbendazim em amostras de suco de manga fortificadas	81
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES .....</b>	<b>83</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>84</b>
	<b>ANEXO 1 .....</b>	<b>95</b>
	<b>ANEXO 2 .....</b>	<b>99</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 SENSORES ELETROQUÍMICOS

Os sensores naturais, como aqueles encontrados em organismos vivos, geralmente respondem a estímulos com sinais de caráter elétrico. Diante deste conceito, é possível fazer uma analogia com os sensores eletroquímicos uma vez que ambos são responsáveis por adquirir e processarem sinais. Em um organismo vivo, encontra-se um receptor que é o órgão sensível que está em contato direto com o ambiente. Em um sensor, essa parte do processamento geral é realizada em duas etapas: um receptor que responde a um estímulo ambiental (sítio de reconhecimento), alterando algumas de suas propriedades inerentes; e um transdutor adjacente, onde a informação primária é transformada em sinais elétricos [1,2].

Frequentemente, sistemas de sensores modernos contêm componentes adicionais para a amplificação ou condicionamento de sinal, algo análogo a rede de nervos em um sistema biológico, responsável pela transmissão dos pulsos elétricos [2]. No final da cadeia, encontra-se um microcomputador funcionando como o sistema nervoso central em um organismo vivo, que irá processar todos os sinais elétricos gerados e gerar a informação final [2].

Sensores eletroquímicos são os mais versáteis e mais desenvolvidos do que quaisquer outros sensores químicos. Esses sensores são caracterizados como sendo dispositivos utilizados para a identificação ou quantificação de espécies de interesse em uma determinada amostra, através da relação entre a quantidade desta espécie e um sinal gerado de natureza elétrica [1]. Dependendo do modo de funcionamento, os sensores eletroquímicos podem ser divididos em: sensores que medem um potencial elétrico (potenciométricos), que medem a corrente elétrica (amperométricos/voltamétricos), e sensores que se baseiam na medida de condutividade ou resistividade (condutométricos) [3].

A forma de perturbação e resposta pode variar de acordo com a técnica escolhida, geralmente destinada a aumentar a sensibilidade e seletividade do sensor. Idealmente, um sensor deve ser capaz de responder de forma contínua e reversível, sem consumir significativamente a amostra [4]. A utilização de medidas eletroquímicas para fins analíticos pode ter uma vasta gama de aplicações incluindo o monitoramento

ambiental, controle de qualidade industrial, análise química e biomédica, entre outros [3]. Essa versatilidade vem sendo explorada significativamente nos últimos anos, tornando as técnicas eletroanalíticas uma ferramenta importante no desenvolvimento de novas metodologias com elevada sensibilidade, baixo custo (comparada com técnicas espectroscópicas ou cromatográficas), além da fácil adaptação a sistemas portáteis para análise em campo [5-8].

## 1.2 MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS

Um eletrodo de trabalho utilizado como sensor eletroquímico deve apresentar certas propriedades e características como alta condutividade, estabilidade e uma ampla faixa de potencial de trabalho para que seja utilizado com sucesso na determinação. Com o avanço no desenvolvimento destes dispositivos, outras características começaram a ser visadas como a seletividade e sensibilidade. Esses parâmetros são importantes pois, considerando que o número de substâncias químicas desenvolvidas para as mais diversas áreas (como agricultura, fármacos e para diagnósticos clínicos) vem aumentando gradualmente, torna-se necessário o desenvolvimento de novos dispositivos com habilidades para diferenciar baixas concentrações sem interferência de espécies concomitantes [1,6]. Para atingir essas novas características e obter resultados mais favoráveis, podem ser incorporados às superfícies dos eletrodos agentes modificadores, com características e propriedades que permitam a melhora na resposta do sensor tanto em termos de sensibilidade, como também seletividade, gerando assim, os Eletrodos Quimicamente Modificados (EQMs) [6].

A utilização de outras substâncias incorporadas à superfície eletródica pode trazer benefícios, como facilitar a transferência de elétrons em reações, originando melhoria no reconhecimento ou ampliação de sinais de corrente, ou podem atuar no sentido de promover uma pré-concentração seletiva do analito [4,6]. Além disso, os modificadores podem promover uma diminuição da energia de ativação de uma determinada reação redox, e assim gerar um efeito eletrocatalítico com a diminuição do sobrepotencial desta determinada reação. Esse efeito geralmente provoca um aumento na seletividade, permitindo trabalhar com menores valores de potenciais de oxidação ou redução. Pode haver, com a diminuição da energia de ativação, o aumento da resposta eletroanalítica, proporcionando que um maior número de

moléculas sofram um processo redox, com melhoria na sensibilidade. Outra estratégia que pode ser utilizada é a restrição da permeação de espécies interferentes com o uso de membranas seletivas [4,6].

A construção de Eletrodos Quimicamente Modificados (EQMs) pode ser realizada de diversas maneiras. Há relatos na literatura para a preparação de eletrodos modificados empregando procedimentos que podem ser classificados como [9]:

- Adsorção: incorporação de compostos sobre a superfície de um eletrodo, pela dissolução de um agente modificador em um solvente adequado, e exposição do eletrodo ao modificador. Embora esse método de modificação seja rápido, ele apresenta algumas desvantagens, tais como, a formação de uma monocamada na superfície do eletrodo, baixa reprodutibilidade e redução no tempo de vida do sensor, o que é devido ao equilíbrio existente entre os processos de adsorção e dessorção.

- Ligação covalente: baseada na reatividade da superfície do eletrodo e do modificador. Esse método de modificação possui elevada estabilidade, pois é formada uma ligação covalente entre a superfície do eletrodo e o modificador. Contudo, apresenta como desvantagem e a necessita de um maior tempo para execução.

- Filmes poliméricos: é realizado um recobrimento da superfície do eletrodo por polímeros, que podem ser condutores, trocadores iônicos ou permeáveis ao eletrólito suporte e a espécie de interesse. Consiste na colocação ou formação de uma camada polimérica na superfície do eletrodo, aproveitando assim a grande variedade de propriedades apresentada pelos polímeros disponíveis, como eletrocatalise, pré-concentração ou permeabilidade seletiva de espécies.

- Materiais compósitos: diferentemente dos outros procedimentos, possibilitam a modificação interna do compósito eletródico. Os compósitos podem ser formados pela mistura de uma fase condutora e uma fase aglutinante, resultando em um material que apresenta novas características físicas, químicas e biológicas. É um procedimento que permite a preparação de eletrodos modificados de forma simples e rápida.

A escolha do material suporte, em que a superfície será modificada, é um aspecto de extrema relevância na preparação de um Eletrodo Quimicamente Modificado (EQM). Este substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado para o método de imobilização selecionado [9]. Dentre as mais diversas estratégias de preparação de eletrodos modificados,

destacam-se os eletrodos constituídos por materiais compósitos, como os eletrodos de pasta de carbono (EPC). Neste tipo de dispositivo tem-se a modificação interna, diferentemente das demais maneiras citadas anteriormente, onde a modificação dos eletrodos é realizada somente superficialmente.

Historicamente, o primeiro material compósito de carbono publicado na literatura foi proposto por Adams em 1958, no desenvolvimento do trabalho intitulado “Eletrodos de pasta de carbono” [10]. A ideia original de Adams era desenvolver um eletrodo gotejante de carbono, o qual seria utilizado para a oxidação de compostos orgânicos em potenciais mais positivos, região de potencial onde os eletrodos à base de mercúrio não podem ser empregados. Apesar da proposta inicial de misturar pó de grafite com um líquido não condutor não ter obtido sucesso, ocasionou o surgimento de uma nova classe de material eletródico, os compósitos a base de carbono, esses eletrodos que vem revolucionando os dispositivos utilizados em técnicas eletroanalíticas [11].

Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados (EPCM) permitem uma fácil incorporação de materiais modificadores, tais como, complexos inorgânicos [12], nanomateriais de carbono ou nanopartículas metálicas [13], macromoléculas (como DNA) [14], polímeros [15], zeólitas [16], surfactantes [17], óxidos de grafite [18], enzimas [19], entre outros. Dentre as diversas classes de materiais disponíveis, um dos materiais que vêm sendo utilizado na construção de eletrodos modificados são aqueles que podem promover fenômenos de troca-iônica, como as resinas de troca iônica, empregadas principalmente como agentes para a pré-concentração de espécies de interesse, com o objetivo de atingir menores limites de detecção.

### 1.3 RESINAS DE TROCA IÔNICA

Um trocador iônico é um material insolúvel que aprisiona e, simultaneamente, libera íons, sendo este processo conhecido como as reações de troca iônica. Uma estrutura insolúvel permite a difusão de íons hidratados por uma matriz hidrofílica, que deve apresentar um íon fixo. A neutralidade elétrica da estrutura deve ser estabelecida pela presença de um íon móvel de carga oposta [20].

As resinas de troca iônica podem ser classificadas de acordo com o seu tipo de troca, de trocador, da estrutura e/ou outros; assim, podem ser enquadradas como: poliméricas e minerais, catiônicas e aniônicas, e resinas e membranas. O Quadro 1

traz um resumo dos tipos mais comuns de resina de acordo com o grupo de troca iônica incorporado na matriz e sua força iônica.

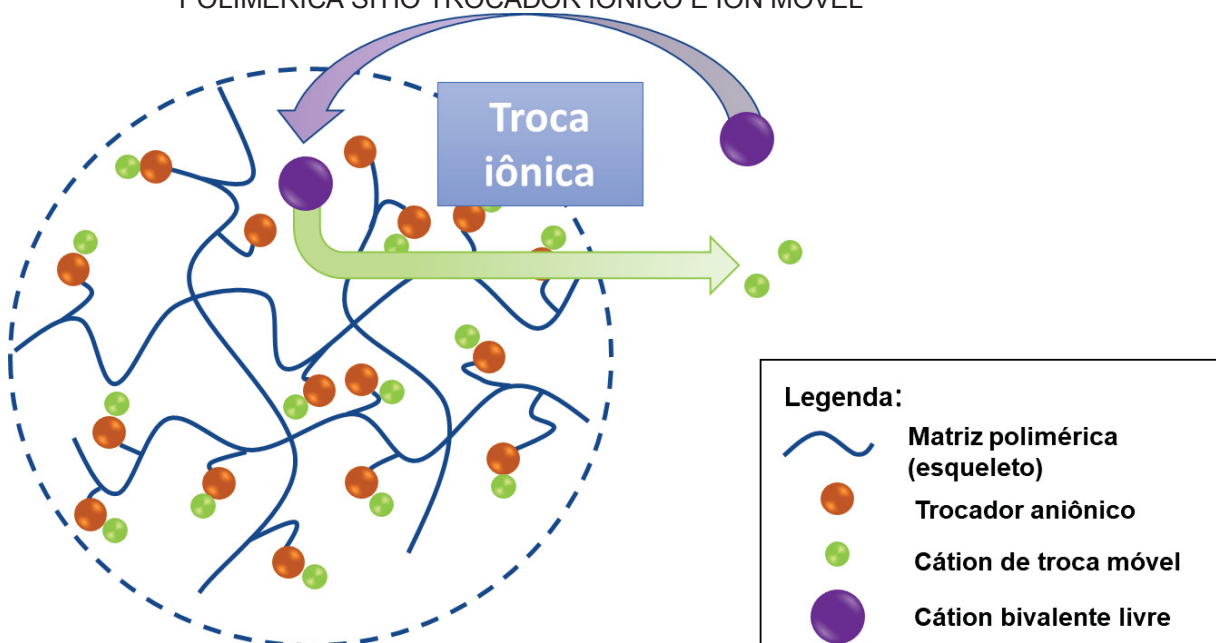
QUADRO 1 – CLASSIFICAÇÃO DOS TIPOS DE RESINA DE TROCA IÔNICA COM SEUS DIFERENTES GRUPOS TROCADORES

Tipos de grupos trocadores [–CH <sub>2</sub> –C $\overset{\text{X}}{\text{H}}$ –] <sub>n</sub> (estrutura genérica)		Classificação
X = CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>–</sup>	Ácido sulfônico	Fortemente ácida
X = COO <sup>–</sup>	Ácido carboxílico	Fracamente ácida
X = CH <sub>2</sub> –N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Amina quaternária	Fortemente básica
X = CH <sub>2</sub> –NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Amina terciária	Fracamente básica
X = CH <sub>2</sub> –N(CH <sub>2</sub> –COO <sup>–</sup> ) <sub>2</sub>	Ácido iminodiacético	Complexante

FONTE: Adaptação de Inamuddin, 2012 [20].

Em princípio, a troca iônica é um processo que envolve uma troca entre os íons de uma solução de eletrólito (fase aquosa) e íons carregados de forma semelhante imobilizadas num material de troca iônica (fase sólida) por uma reação de troca de íons estequiométrica e reversível [21], exemplificado na Figura 1.

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DE UMA RESINA DE TROCA CATIÔNICA, COM SUA MATRIZ POLIMÉRICA SÍTIO TROCADOR IÔNICO E ÍON MÓVEL



FONTE: O autor (2018).

As aplicações de resinas/materiais com características de troca iônica são numerosas e abrangem ampla gama em indústrias com foco principalmente na

purificação/abrandamento de soluções aquosas. Além disso, a troca iônica também é amplamente usada na separação e extração de substâncias valiosas como o urânio e o plutônio, a partir de resíduos da indústria nuclear [20]. A deionização (desmineralização) de água é conhecida por ser uma das aplicações mais comuns.

No entanto, o espectro de outras aplicações varia desde a extração em grande escala de metais em processos de acabamento de metais e hidrometalúrgicos até a recuperação de metais preciosos [20]. Também abrange as indústrias de alimentos e bebidas, petroquímica e química, farmacêutica, açúcar e adoçantes, efluentes industriais, solo e água potável, semicondutores e indústria de celulose e papel [20].

Liu, et al. [21], investigaram o processo de dessulfurização oxidativa de óleo diesel, imobilizando ácido 12-tungstosfórico (TPA) em Amberlite-IRA900C, uma vez que os combustíveis fósseis apresentam uma grande carga de compostos sulfúricos, como tióis, tioésteres, tiofenóis entre outros. Estas espécies são indesejadas em combustíveis, pois sua combustão leva à liberação de SO<sub>x</sub> e outros derivados de enxofre, muito prejudiciais ao sistema respiratório humano e ao meio ambiente. O estudo baseou-se no sistema modelo bifásico n-octano (contendo dibenzotiofeno)/acetonitrila (oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) com o catalisador TPA/IRA900C, que apresentou eficiência de conversão do dibenzotiofeno em 93,5%. O catalisador TPA/IRA900C pode ser facilmente separado e reciclado 3 vezes sem perda significativa de atividade catalítica.

Visando a aplicação para fabricação de produtos de alto valor agregado, Wang, et al. [22] usaram como suporte do catalisador ZnCl<sub>2</sub> uma resina de troca catiônica fortemente ácida Amberlite-15, para a produção de bisfenol-A, promovendo a catálise entre acetona e fenol, com conversão de 69,5% de acetona, e com o uso de catálise heterogênea viabiliza a recuperação e regeneração do catalisador.

Complexo de ferro-terpiridina, [Fe(terpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, foi suportado em Nafion®NR-50, resina catiônica fortemente ácida, para a oxidação catalítica de benzeno e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a fenol [23]. Dentre os suportes estudados, o catalisador [Fe(terpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>@Nafion exibiu a maior durabilidade, este fato se deve que os outros suportes sofreram dissolução ou dispersão no solvente reacional, facilitando a reutilização do catalisador com seletividade de quase 100% na conversão de fenol.

O emprego de resinas de troca iônica também é vista para o tratamento de águas, sendo que Wang, et al. [24] se preocuparam com a ocorrência de antibióticos no meio ambiente, levantando sérias preocupações com relação à sua ameaça



potencial ao ecossistema aquático e à saúde humana. Aplicou-se uma resina de troca iônica magnética para a remoção de três antibióticos comumente utilizados, sulfametoxazol, tetraciclina e amoxicilina. A capacidade máxima de adsorção destes três antibióticos foi de 2-7 vezes maior que carvão ativado, além de uma fácil remoção do leito devido sua capacidade magnética, com simples regeneração do adsorvente. O aumento da capacidade de adsorção se deve principalmente ao mecanismo de troca aniônica e a formação de ligação de hidrogênio entre os antibióticos e a resina.

O armazenamento de  $H_2$  é essencial para o avanço das tecnologias de hidrogênio e células a combustível. O gás hidrogênio possui a maior energia livre por massa, em relação a qualquer outro combustível; no entanto, sua baixa densidade a temperatura ambiente resulta em uma baixa energia por unidade de volume, exigindo, portanto, o desenvolvimento de métodos avançados para seu armazenamento. You, et al. [25] utilizaram resina de troca iônica TRILITE fortemente ácida, com diferentes graus de *cross-linking* para a produção de carbono poroso empregado no estoque de hidrogênio. Devido uma controlada distribuição do tamanho de poro, a resina de troca iônica com baixo teor de *cross-linking* (4%) proporcionou uma capacidade de adsorção de hidrogênio 0,81% (m/m).

Outro viés do emprego de resinas de troca iônica é para o tratamento antimicrobiano de água, nos casos, principalmente, de propriedades rurais com água potável disponível de baixa qualidade. Mpenyana-Monyatsi, et al. [26] suportaram nanopartículas de prata em uma resina de troca catiônica, SERALITE-SRC-120, pela redução de complexo amino de prata previamente adsorvidos à resina. Desenvolveu-se um filtro de tratamento de água *point-of-use*, para a remoção de *Escherichia coli*, *Shigella dysenteriae*, *Salmonella typhimurium* e *Vibrio cholerae*, como bactérias modelo, sendo que o sistema de filtragem demonstrou que é capaz de produzir 15 L/dia de água tratada, o que é suficiente para suprir um domicílio de sete pessoas.

### 1.3.1 Emprego de resinas de troca iônica na construção de sensores eletroquímicos

O uso de trocadores iônicos na química analítica tem sido amplamente explorado, sobretudo para o preparo de amostras e pré-concentração de íons inorgânicos para posterior quantificação utilizando diversas técnicas analíticas, como a Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente [27] e a Espectroscopia de Absorção atômica por forno de grafite [28]. Entretanto, quando se



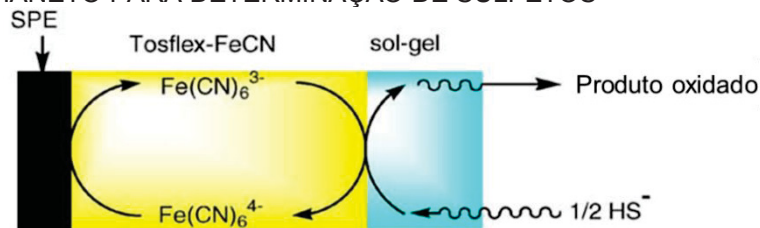
trata do emprego de resinas de troca iônica para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, são poucos os relatos na literatura.

Alguns trabalhos citam o emprego de resinas trocadoras para o preparo de amostra, com a remoção de interferentes que podem sobrepor o sinal voltamétrico associado a um analito. No trabalho desenvolvido por Skvortsova et al. [29], foi empregada uma coluna contendo as resinas de troca catiônica KU-2-8 e Purolite C100, com o objetivo de eliminar as interferências dos íons Mn(II), Fe(III), Cu(II) e Ni(II) na determinação voltamétrica de arsênio em amostras de águas fluviais. Nessa mesma linha, a avaliação de trocadores como fase extratora de íons eletroativos para posterior determinação voltamétrica foi reportada por Nomngongo e Ngila [30] que utilizaram uma fibra oca preenchida com uma mistura de resina catiônica Ambersep GT74 dispersa em meio sol-gel, para microextração de Hg(II). Posteriormente, a determinação foi realizada empregando voltametria de redissolução anódica utilizando como eletrodo de trabalho um eletrodo impresso modificado com nanopartículas de ouro. A metodologia desenvolvida obteve um limite de detecção da ordem de  $1 \text{ ng L}^{-1}$ , e foi aplicada para a determinação de Hg(II) em gasolina e diesel.

O uso direto de resinas de troca iônica como modificadores de eletrodos é ainda mais restrito e a maioria das aplicações são destinadas a determinação de espécies metálicas. Oliveira e colaboradores [31] desenvolveram um sensor de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono e Resina de troca iônica Amberlite IR120, empregado para a determinação de Pd(II) e Cd(II) em etanol combustível e gasolina de aviação. Usando pré-concentração em circuito aberto, com o uso de 5% de resina como modificador, o procedimento proposto atingiu um limite de detecção de  $12 \text{ nmol L}^{-1}$  para Pb(II) e  $20 \text{ nmol L}^{-1}$  para Cd(II). A determinação de Cu(II) [32] e de Cd(II) [33] foi proposta por Hernández e colaboradores usando um eletrodo de pasta de carbono modificado com uma resina de troca iônica Dowex 50W-X8. Para as duas aplicações, a pré-concentração foi realizada em circuito aberto, explorando a capacidade de troca da resina como forma de acumular os analitos na superfície do eletrodo. O limite de detecção para o cobre foi de  $18 \text{ nmol L}^{-1}$  e a metodologia foi aplicada na determinação de cobre em produtos farmacêuticos. A metodologia proposta para o cádmio foi aplicada em sua determinação em fumaça de tabaco, atingindo um limite de detecção de  $1 \text{ nmol L}^{-1}$ , equiparado com outras técnicas analíticas.

No que se refere a potenciais modificadores de eletrodos, resinas de troca iônica também podem ser utilizadas como material de suporte para catalisadores, devido a sua boa resistência mecânica e inércia química [20,33]. Um exemplo deste tipo de aplicação é o trabalho desenvolvido por Tsai e colaboradores [34] que incorporaram íons ferricianeto em uma membrana de troca aniônica Tosflex para a determinação de sulfeto em fumaça de cigarro e bebidas destiladas. A FIGURA 2 apresenta um esquema geral do funcionamento do eletrodo proposto. Íons monohidrogenosulfeto ( $\text{HS}^-$ ) permeiam até a superfície eletródica onde são oxidados pelos íons ferricianeto ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ) presentes no trocador levando a formação de ferrocianeto ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ). O ferrocianeto formado pode ser reoxidado na superfície do eletrodo gerando um aumento no sinal de oxidação. Esse incremento de corrente elétrica é proporcional a quantidade de sulfeto presente inicialmente na amostra.

FIGURA 2 - ELETRODO IMPRESSO MODIFICADO COM RESINA TOSFLEX INCORPORADA COM FERRICIANETO PARA DETERMINAÇÃO DE SULFETOS



FONTE: Tsai, et. al, 2006 [34].

Outro relato da utilização de resinas de troca iônica utilizadas como suporte de material eletrocatalítico é o trabalho de Lupetti e colaboradores [35], que imobilizaram íons triiodeto em uma resina aniônica (Lewatit M500). Este material foi utilizado como modificador em um eletrodo de pasta de carbono para a determinação de adrenalina, atingindo um limite de detecção de  $3,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ . O procedimento é baseado em um mecanismo semelhante ao trabalho citado anteriormente, em que existe a reação química entre a adrenalina e os íons triiodeto formados sobre a superfície eletródica. A reação leva a formação de adrenoquinona, que é posteriormente reduzida eletroquimicamente, sendo o sinal gerado proporcional a concentração de adrenalina. Devido à grande afinidade entre a resina e o catalisador, o dispositivo proposto apresenta estabilidade para 400 determinações consecutivas.

Diante das informações mencionadas, as resinas de troca iônica podem se empregados como modificadores em sensores eletroquímicos, ocupando o papel de

fase suporte para íons metálicos com capacidade catalítica, como também agente de pré-concentração de pesticidas.

#### 1.4 Cobre

O cobre é um dos metais mais conhecidos e explorados pelo homem, com relatos de ter sido extraído a mais de 5000 anos. O cobre de cor avermelhada que possui um brilho metálico, é maleável, dúctil, e um bom condutor de calor e eletricidade (apenas atrás da prata na condutividade elétrica) [36].

Devido ao seu baixo potencial padrão de redução ( $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0 - E^0 = +0,3419 \text{ V}$ ) [37], é facilmente oxidado pelo ar, assim é um metal geralmente coberto com uma camada de óxido. Quando distribuídos em formato de nanopartículas (NPs) possui uma reatividade maior e nesse sentido é corriqueiro encontrar a utilização de NPs de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) como materiais catalíticos [38]. Nanopartículas metálicas de cobre são materiais atrativos, pois possuem efeitos sobre catálise, fotoeletrônica, e seu custo é baixo em comparação com outros materiais metálicos, como platina e ouro [38-40]. A utilização prática de nanopartículas de  $\text{Cu}$  metálico mostra uma grande dificuldade devido à sua instabilidade ao ar [41]. Metais nobres, como ouro e platina, são amplamente empregados na construção de sensores, porém, materiais à base de cobre têm sido pouco avaliados para essa aplicação. Nesse contexto, os processos redox explorados são baseados na formação de espécies de  $\text{Cu(III)}$  em meio alcalino. Exemplos como o óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ) [42], óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) [43] e sulfeto de cobre (I) ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) [44], nanopartículas de cobre metálico e seus óxidos, são encontrados na literatura. O mecanismo de funcionamento desses materiais é quase sempre baseado na formação do  $\text{CuOOH}$  em solução alcalina, uma vez que essa espécie possui excelente capacidade catalítica [45].

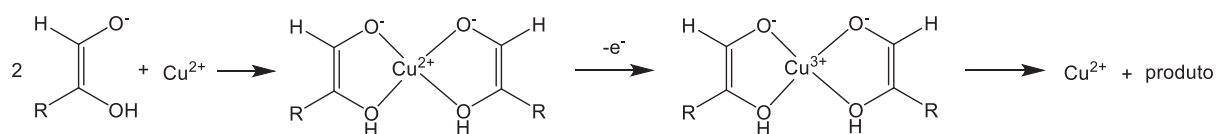
Fleischmann, et al. [46] alegaram que a transição  $\text{Cu(II)} / \text{Cu(III)}$  ocorre em potenciais de 0,65 V vs. SCE (eletrodo de referência de calomelano) em  $\text{KOH}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , muito próximo da formação de oxigênio gasoso dificultando um estudo detalhado, mas houve uma indicação clara da presença de  $\text{Cu(III)}$  na carga aparente sob os picos, sendo que o eletrodo é coberto por multicamadas das espécies de  $\text{Cu(III)}$ .

Espécies de  $\text{Cu(III)}$  atuam como agentes oxidantes fortes com cinética favorável em reações de oxidação de diversos carboidratos, como é o caso da glicose, uma molécula cuja oxidação eletroquímica é muito difícil de ser realizada, mas, reage

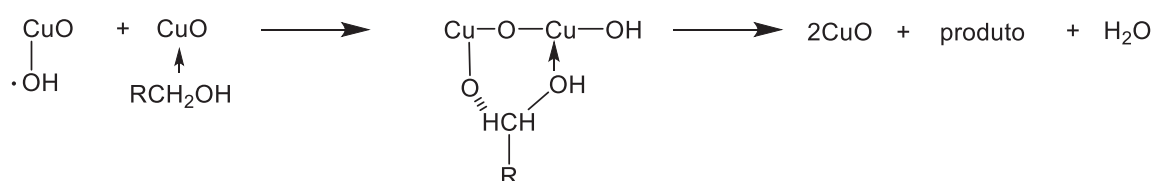
facilmente com cobre (III). Os sinais voltamétricos de oxidação de glicose geralmente se sobrepõem à corrente de fundo devido à transição Cu(II) / Cu(III).

O mecanismo de eletro-oxidação de carboidratos em eletrodos de cobre ainda se mantém controverso. Dois mecanismos distintos são os mais aceitos, propostos por Marioli [47] e por Xie [48]:

- Formação de um complexo dímero entre a estrutura iônica enólica e o Cu(III), para posterior oxidação.



- radicais hidroxila ativos e o carboidrato adsorvem na superfície do eletrodo simultaneamente, e em locais ativos adjacentes. OH<sub>ads</sub> adjacentes abstraem o átomo de α-hidrogênio, e o radical orgânico é posteriormente oxidado pelas espécies OH<sup>-</sup> ao produto ácido



Devido à grande importância da determinação de glicose, principalmente pelo agravamento dos casos de *diabetes mellitus*, a utilização do cobre para a oxidação química da glicose é amplamente usada para o desenvolvimento de sensores não-enzimáticos. Em linhas gerais, os estudos investigam variações dos catalisadores de cobre em termos de composição, estrutura e morfologia.

Wang e Zang [49] desenvolveram um sensor amperométrico para glicose baseado em nanoplaquetas de CuO sintetizadas sobre um eletrodo de folha de cobre. O eletrodo proposto atingiu um limite de detecção de 0,50 μmol L<sup>-1</sup> e pode ser aplicado para determinação de glicose em sangue. Em um trabalho semelhante, nanofolhas de Cu<sub>2</sub>O foram sintetizadas sobre um eletrodo de cobre por Lv et al. [50] para a determinação não-enzimática de glicose por amperometria com limite de detecção de 0,57 μmol L<sup>-1</sup> e faixa linear acima de 4 mmol L<sup>-1</sup>, aplicando um potencial de +0,60 V vs Ag/AgCl.

A eficiência e robustez destes sensores podem ser significativamente melhoradas quando o catalisador é suportado por outro material. Problemas de lixiviação do material ativo da superfície do eletrodo e baixa reprodutibilidade do dispositivo são facilmente contornados utilizando essa estratégia. Yang et al. [51] utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) como material de suporte para nanopartículas de óxido de cobre e posteriormente utilizaram este material para a construção de um sensor eletroquímico não-enzimático de glicose. A determinação foi feita utilizando cronoamperometria a um potencial de +0,55 V com resposta média em menos de 2s e um limite de detecção de 800 nmol L<sup>-1</sup>. A estabilidade da resposta do sensor foi de 91% da resposta original após 30 dias e pode ser aplicado para análises de soro sanguíneo com 94% de exatidão nos resultados.

Baseado no mesmo princípio, Ensafi e colaboradores [52] relataram o uso de um eletrodo de pasta de carbono modificado com um nanocompósito de cobre suportado em silício poroso (Cu/PSi) sintetizado através de uma rota química. O Cu/PSi-CPE apresentou boa biocompatibilidade, com uma rápida resposta na determinação amperométrica de glicose em plasma sanguíneo, com uma faixa linear de resposta para concentrações entre 1 e 190 µmol L<sup>-1</sup> e um limite de detecção de 0,2 µmol L<sup>-1</sup>.

## 1.5 Glicose

O composto D-glicose (do grego *glukus*, doce), de fórmula C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, uma massa molecular de 180,16 g mol<sup>-1</sup>, é um dos três carboidratos mais simples, sendo estes monossacarídeos, glicose, frutose e galactose [53]. A glicose é prontamente solúvel em água e está presente na dieta humana principalmente em frutas e vegetais, na forma de frutose e sacarose, que conferem o gosto doce a estes alimentos [54]. A ingestão da glicose também se dá através de sua forma polimerizada, o amido, um polímero com ligação α(1-4)(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>n</sub>, que sofre ação da enzima amilase e leva a “quebra” do polímero em moléculas de glicose [53,55].

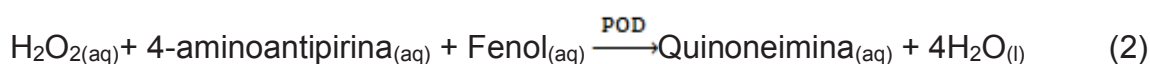
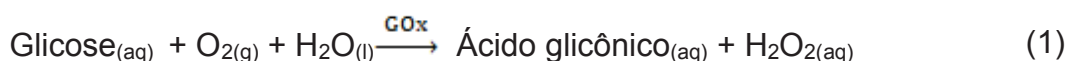
A deficiência na absorção de glicose resulta no aparecimento da diabetes *mellitus*, uma doença crônica provocada por uma deficiência na produção do hormônio insulina pelo pâncreas. Isto ocorre por causa da produção nula da insulina pelas células β dos ilhéus de Langerhans no pâncreas (diabetes Tipo I), ou por causa de

uma resistência relativa dos tecidos ao hormônio e/ou diminuição da secreção de insulina (diabetes Tipo II) [55]. Assim, a diabetes *mellitus* resulta em elevadas concentrações de glicose no sangue, ou seja, hiperglicemia [53].

A concentração normal de glicose plasmática é de 4 a 5 mmol L<sup>-1</sup> (70 a 99 mg dL<sup>-1</sup>). A hiperglicemia geralmente tem uma média de concentração sanguínea > 10-11 mmol L<sup>-1</sup> (180-200 mg dL<sup>-1</sup>). A concentração de glicose no sangue acima de 7 mmol L<sup>-1</sup> (125 mg dL<sup>-1</sup>) já é considerada distintamente anormal e pode resultar em complicações diabéticas de longo prazo [56]. Frequentemente a diabetes pode promover distúrbios associados metabolismo de gordura e proteínas e perturbações na produção de vários outros hormônios. Além das anormalidades metabólicas graves resultantes, a diabetes em longo prazo, muitas vezes, se caracteriza pelo desenvolvimento de complicações que incluem danos irreversíveis para o rim, retina, sistema nervoso, e sistema cardiovascular [56,57].

Devido a importância do controle dos níveis de glicose no sangue, exames clínicos são necessários frequentemente. A análise da amostra é geralmente realizada através de uma determinação indireta pelo método de Trinder, em que o reagente colorimétrico é vendido em um *Kit* pronto para o uso [58,59]. Os reagentes Trinder são amplamente utilizados em testes de diagnóstico clínico, por terem várias vantagens, tais como alta solubilidade em água e formação de corantes altamente estáveis [59].

A reação para a análise laboratorial (Reação 1 e 2), ocorre a partir da oxidação da glicose catalisada pela enzima glicose oxidase (GOx), produzindo ácido glicônico e peróxido de hidrogênio. Em seguida, através de uma reação oxidativa de acoplamento, catalisada pela peroxidase (POD), o peróxido de hidrogênio formado reage com a 4-aminoantipirina e fenol formando um composto de cor vermelha (quinoneimina), cuja absorbância medida em 505 nm, é diretamente proporcional à concentração de glicose na amostra [60,61].



Diante deste cenário mundial que se encontra esta doença, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos rápidos, baratos e eficientes para a determinação de

glicose em plasma sanguíneo, pois o controle dos teores desta substância no sangue pode salvar muitas vidas. Nesse contexto, o uso de sensores eletroquímicos se torna uma alternativa bastante atraente, pois consegue conciliar aspectos como baixo custo e portabilidade, com boa sensibilidade e seletividade nos procedimentos.

O primeiro sensor enzimático para glicose foi relatado por Clark e Lyons [62] em 1962, o qual é baseado em uma fina camada da enzima *Glicose oxidase* (GOx) retida em uma membrana semipermeável de diálise sobre um eletrodo de platina. O procedimento consiste na determinação amperométrica do oxigênio consumido na reação catalisada pela enzima, que é proporcional a concentração de glicose em solução.

Embora bastante eficiente e amplamente utilizado, o uso de material biológico na superfície do eletrodo é altamente dependente de condições experimentais (pH, temperatura, oxigênio dissolvido entre outras) o que compromete o desempenho do sensor [63,64]. Wilson e Turner [64] relatam que o GOx sofre desnaturação em temperaturas acima de 40° C e rapidamente perde atividade em pH abaixo de 2 e acima de 8. Alternativamente, o uso de sensores eletroquímicos não-enzimáticos tem sido avaliado, principalmente aqueles baseados na oxidação química da glicose, mesmo em condições de elevado sobrepotencial. Eletrodos a base de metais nobres (platina, ouro, prata, etc.) são bons exemplos, pois possuem excelente condutividade elétrica e a formação de seus óxidos tem sido utilizada para catalisar diversas reações [66-68]. Um exemplo é o trabalho de Nantaphol *et al.* [69] que utilizaram nanopartículas de ouro e platina depositadas eletroquimicamente sobre um eletrodo de diamante dopado com boro (Au/Pt/BDD) para a determinação de glicose. O procedimento apresentou uma faixa linear de resposta para concentrações de glicose entre 0,01 e 7,5 mmol L<sup>-1</sup> e um limite de detecção de 0,0077 mmol L<sup>-1</sup>. Outro trabalho com o uso de metais nobres é relatado um nanocompósito de prata e polipirrol [70] sobre um eletrodo de carbono vítreo para a determinação de glicose em saliva, com uma resposta linear de 25 a 2500 µmol L<sup>-1</sup> e limite de detecção de 3,6 µmol L<sup>-1</sup>.

Além dos metais nobres, óxidos de metais de transição também são frequentemente utilizados como catalisadores para a determinação de glicose. Kang *et al.* [71] relatam o uso de nanofios de óxido de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) como modificador de eletrodo de carbono vítreo para a determinação de glicose em meio básico, devido à alta atividade catalítica do (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). A determinação foi realizada por amperometria, sendo aplicado um potencial de 0,60 V (vs Ag/AgCl) o que propiciou um limite de



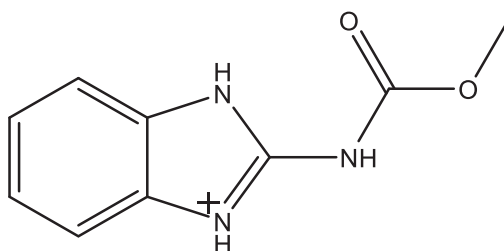
detecção de  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ , e o sensor foi aplicado em amostras de soro humano, com desvio padrão relativo menor que 4%.

Outro trabalho utilizando a capacidade catalítica de metais de transição é apresentado por Li e colaboradores [72], que empregaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e óxido de níquel (NiO) para a determinação amperométrica de glicose sendo aplicado um potencial de 0,4 V (vs. ECS). O intervalo linear de resposta obtido foi de 5 a  $2800 \mu\text{mol L}^{-1}$ , com limite de detecção de  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ . O eletrodo foi aplicado para a determinação de glicose em urina, com valores de recuperação variando entre 97,5 e 103%.

### 1.6 Carbendazim

O carbendazim (metil benzimidazol-2-ilcarbamato, CBZ) (FIGURA 3) é um fungicida de amplo espectro, do grupo dos benzimidazóis, aplicado no foliar das culturas de algodão, citros, feijão, maçã, manga, milho, soja e trigo; e em sementes de algodão, arroz, feijão, milho e soja. Largamente utilizado na estocagem de sementes, possibilitando o plantio mesmo em época de estiagem. Possui rápida absorção através de raízes e tecidos verdes e o seu mecanismo de ação caracteriza em atuar na inibição de tubos germinativos [73,74].

FIGURA 3 – ESTRUTURA MOLECULAR DO CARBENDAZIM NA FORMA PROTONADA



FONTE: Adaptado de Li et al. [73].

O tempo de persistência de fungicidas benzimidazóis sob condições aeróbicas é de 1 a 2 meses, e anaeróbicas de 25 meses. Porém, a extensão da contaminação torna-se maior devido as interações do anel imidazol com a matéria orgânica o que pode levar a permanência por mais de 3 anos. Em humanos, o CBZ, pode ser absorvido por via oral, dermal e respiratória, provocando dermatite e queimaduras. É reportado que o CBZ causa mudanças no sistema endócrino reprodutor masculino [75], apresentando efeitos teratogênico e mutagênico em



animais [76], e devido sua alta toxicidade a DRfA (dose de referência aguada) é de apenas 0,02 mg kg<sup>-1</sup> de peso corpóreo [77].

Para monitoramento dos níveis de agrotóxicos presentes nos alimentos comercializados no varejo, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) implementou o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) (Resolução da Diretoria Colegiada – RDC n. 119 de 19 de maio de 2003), [78] com o intuito de prevenir intoxicações resultantes da exposição indevida aos pesticidas. O PARA possui uma Coordenação Técnica responsável tanto para a contínua melhoria das técnicas analíticas, como a compilação e avaliação dos resultados do Programa.

A análise das amostras é realizada pelo método analítico de “multirresíduos” (MRM, do inglês *MultiResidue Methods*) que consiste em analisar simultaneamente diferentes agrotóxicos em uma mesma amostra, como também seus metabólitos. A metodologia empregada para depende da região do Brasil onde há alocados Laboratórios Centrais de Saúde Pública (Lacens) integrantes do programa. Das análises realizadas, destaca-se o carbendazim, que apresentou a maior detecção em todas as 2553 amostras testadas, correspondendo a 21% do total analisado (período de 2013 a 2015). Destas 327 amostras foram consideradas insatisfatórias, 43 estavam acima dos Limites Máximos de Resíduos (LMR) e outras 284 foram detectadas em culturas não-autorizadas a aplicação do fungicida. Para aumentar a segurança alimentar, a ANVISA estabeleceu os LMRs permitidos para cada cultura e pesticida. Dentre as diversas culturas onde emprega-se o carbendazim (como uva, laranja, abacaxi e tomate) os LMRs variam de 0,02 a 20 mg kg<sup>-1</sup>, com mediana em 0,5 mg kg<sup>-1</sup>.

Várias técnicas são utilizadas para a quantificação do carbendazim como Espectroscopia de Fluorescência Molecular [79], Espectroscopia UV-Vis [80], Cromatografia Iônica [81] espectroscopia Raman [82] e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência [83]. Além das técnicas supracitadas, procedimentos eletroanalíticos para a determinação do carbendazim também são reportados.

Maximiano e colaboradores [84] desenvolveram um método para quantificação de carbendazim com o uso de um eletrodo de pasta de carbono modificado com zeólita recristalizada. A corrente de pico de oxidação variou linearmente na faixa de concentração de 0,10 a 2,35 µmol L<sup>-1</sup>, com um limite de detecção de 3,51 nmol L<sup>-1</sup>. Este sensor foi aplicado em amostras fortificadas de mel e suco de uva, obtendo-se índices de recuperação entre 98,85 e 101,15%.

Outro trabalho envolvendo métodos eletroanalíticos foi reportado por Akkarachanchainon e colaboradores [85]. A proposta é baseada na criação de uma plataforma de detecção utilizando óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente para determinação voltamétrica de carbendazim. O eletrodo modificado apresentou um sinal 12 vezes maior que o eletrodo sem modificação, com limite de detecção (LOD) de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ . O método foi aplicado para a determinação do fungicida em amostras de arroz, soja e tomates. Ainda utilizando materiais carbonáceos, Noyrod e colaboradores [86] descrevem o uso de um eletrodo impresso modificado com grafeno para a determinação simultânea de carbendazim e isoproturon, com o uso de apenas 60  $\mu\text{L}$  de água ou extrato acidificado sobre a superfície do eletrodo. A determinação dos pesticidas em amostras fortificadas de água, solo e vegetais apresentaram recuperações aceitáveis de 81,4 a 107%, com um limite de detecção de  $0,11 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$  para o carbendazim e para o isoproturon, respectivamente.

A determinação de carbendazim em orquídeas (*Dendrobium candidum*) foi realizada por Ya e colaboradores [87], em que usaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno N-dopado. Empregando voltametria de pulso diferencial e monitorando o pico em +0,9 V (vs eletrodo de calomelano), atingiu-se um LOD de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e possibilitou uma recuperação de 90,5 a 94,8% de carbendazim em orquídeas.

### 1.6.1 Manga

A manga é uma fruta originada na Ásia, trazida pelos portugueses no Brasil. A mangueira adaptou-se ao clima tropical brasileiro – clima quente e úmido – e consegue se desenvolver facilmente em quase todos os solos brasileiros, sendo uma árvore de grande porte, porém muito sensível a geadas [88].

A manga é uma fruta consumida de diversas maneiras, tanto com o consumo em estado verde e completamente maduro. No processamento industrial da fruta, é utilizada para a fabricação de sucos, néctares, sorvetes geleias, entre outros [89].

O consumo de manga por todo o globo tem aumentado significativamente, sendo uma das frutas mais procuradas no mundo, segundo a EMBRAPA, sua procura aumentou tanto no mercado interno como externo, de forma muito significativa entre

os anos de 1998 e 2002 [89] com um aumento crescente nas exportações para toda a união europeia.

As frutas estão sujeitas à ação prejudicial de um grande número de pragas e de doenças nos períodos de produção e comercialização, como insetos, plantas invasoras e fungos, desde a produção e colheita até o transporte para venda. Estima-se uma perda de aproximadamente 35% na produção, por doenças causadas por fungos como: *Uncinula necator*, *Oidium mangiferae*, *Asperisporium caricae*, *Botrytis cinerea* e *Colletotrichum gloeosporioides* (a mais prejudicial) [90], sendo o carbendazim um dos fungicidas usados para o controle da doença antracnose (causada pelo *Colletotrichum gloeosporioides*).

Tratando-se da vigilância na produção e venda de mangas, o PARA analisou 219 amostras de todas as regiões do Brasil, sendo detectados 15 agrotóxicos fora dos limites permitidos em 98 diferentes amostras, com o carbendazim constituindo a grande maioria das infrações (72 amostras de manga irregulares) [88] com o LMR de 2 mg kg<sup>-1</sup> para o PARA e de 5 mg kg<sup>-1</sup> para a Organização Mundial da Saúde.

Diante das informações mencionadas, é possível observar que embora ainda pouco explorada, o uso de resinas de troca iônica para a construção de sensores eletroquímicos exibe um grande potencial de aplicações. Nesse sentido, o presente trabalho se fundamenta na proposta de utilizar trocadores iônicos na modificação de eletrodos compósitos para o desenvolvimento de duas metodologias distintas: a primeira trata da incorporação de íons Cu(II) (estes suportados na resina) na superfície do eletrodo e sua posterior aplicação como catalisador para a determinação de glicose em soro sanguíneo e; a segunda metodologia baseada no uso de um do eletrodo modificado com a resina, para a pré-concentração e posterior determinação voltamétrica do pesticida carbendazim. Sobre a segunda metodologia, vale ressaltar que até o presente momento não há relatos de trabalhos utilizando resinas de troca iônica para a determinação de compostos orgânicos utilizando técnicas eletroquímicas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar o desempenho analítico de um eletrodo compósito modificado com uma resina de troca iônica para determinação de glicose e carbendazim.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir eletrodos compósitos modificados utilizando uma resina de troca iônica na forma comercial e contendo íons Cu(II);
- Caracterizar por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia o material modificador e os eletrodos;
- Avaliar o comportamento voltamétrico do eletrodo compósito modificado com a resina contendo íons Cu(II) na determinação não-enzimática de glicose;
- Investigar e otimizar os parâmetros experimentais visando desenvolver uma metodologia analítica para a determinação de glicose;
- Aplicar a metodologia para determinação de glicose em plasma sanguíneo.
- Avaliar o desempenho do eletrodo modificado com a resina, na forma comercial, para a determinação voltamétrica de carbendazim;
- Investigar e otimizar os parâmetros experimentais visando desenvolver uma metodologia analítica para a determinação de carbendazim.
- Aplicar a metodologia desenvolvida para a determinação de carbendazim em amostras de suco de manga.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

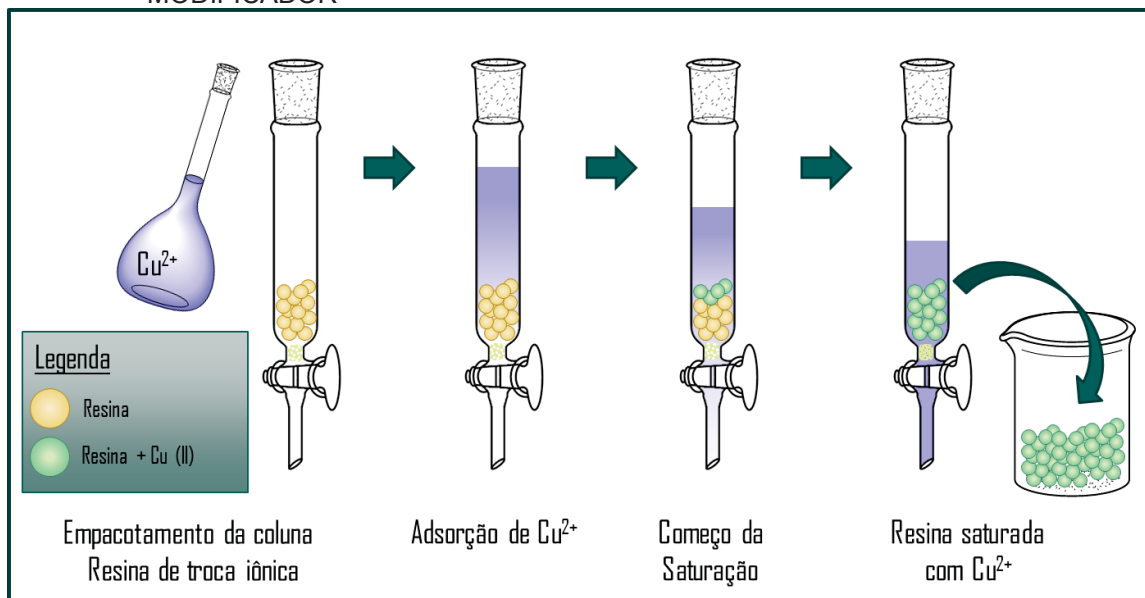
Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, e usados sem purificação prévia. As soluções padrão foram preparadas com água ultrapurificada pelo sistema Milli-Q, com resistividade maior que 18,2 M $\Omega$  cm. Soluções de eletrólito foram preparadas com água destilada. Os reagentes foram pesados em uma balança analítica Mettler Toledo, AL204, com precisão de  $\pm 0,1$  mg. As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro Metrohm, 780, com eletrodo combinado de vidro Ag/AgCl KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Metrohm  $\mu$ Autolab Type III. As imagens de microscopia de varredura e espectroscopia em um Microscópio VEGAS 3 LMU, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME). As análises de termogravimetria foram realizadas em Netzsch STA 409, em atmosfera de ar sintético. As amostras foram preparadas em banho ultrassônico com aquecimento, Cristófoli, frequência ultrassônica 42 kHz.

#### 3.2 PREPARAÇÃO DO MODIFICADOR DE COBRE (II) SUPORTADO EM RESINA DE TROCA CATIONICA

A resina de troca catiônica utilizada foi a Amberlite IR 120 na forma protonada. Primeiramente, uma quantidade da resina (2-3 g) foi mantida sob agitação em um excesso de água ultrapura para a hidratação da resina. Após esse período, 1,0 mL da resina hidratada foi acondicionada em uma coluna de vidro. A seguir, foram percolados 100 mL de uma solução de CuCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>, para a adsorção dos íons Cu(II) na resina, como exemplificado na FIGURA 4.

Após a troca iônica, a resina “carregada” com íons Cu(II) (Resina-Cu) passou por uma série de lavagens com água ultrapura para remoção de íons não adsorvidos. Após essa etapa, a resina foi seca em estufa a 60° C por 24 h. Posteriormente, as pérolas da resina contendo íons Cu(II) foram maceradas manualmente até a obtenção de um pó fino que foi utilizado para a construção dos eletrodos modificados.

FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DO MODIFICADOR



FONTE: O autor (2018).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Para verificar a porcentagem mássica de cobre (II) incorporado na resina de troca catiônica (Resina-Cu), realizaram-se medidas de Análise Termogravimétrica (ATG). Para isso, uma massa de ~50 mg da amostra foi acondicionada em cadinho de alumina na forma de pó e analisada empregando o equipamento Netzsch STA 409 em atmosfera de ar sintético, entre 25° C a 1000° C com velocidade de aquecimento de 10° C min<sup>-1</sup>.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

Realizaram-se imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar-se a incorporação dos íons  $\text{Cu}(II)$  na resina de troca catiônica, para isso uma esfera da resina foi cortada ao meio e analisado seu interior e exterior. Também se realizaram imagens do compósito preparado com Resina-Aglutinante-Grafite. Para isso, imagens representativas da superfície foram obtidas por MEV com detectores de elétrons secundários e elétrons retroespalhados, e mapeamento químico utilizando Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (MEV-EDS). Estas análises foram

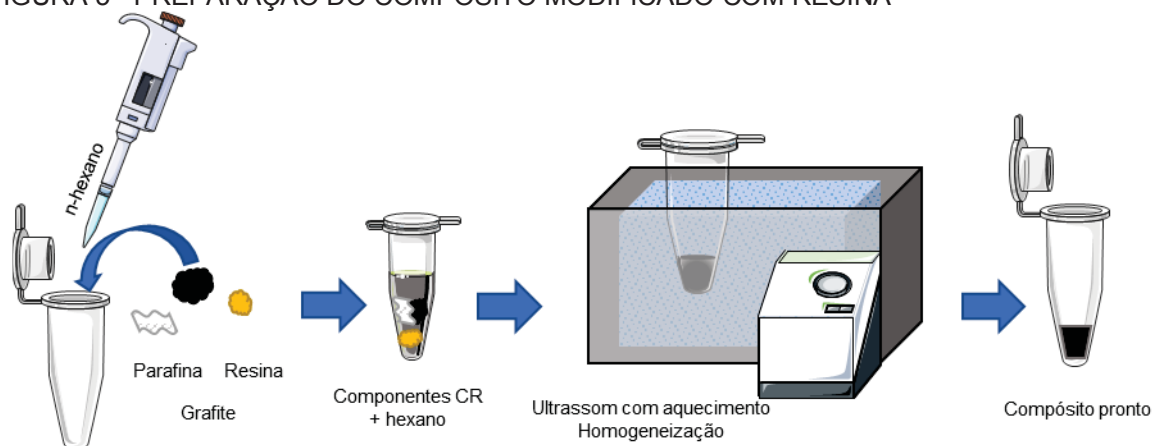
realizadas no equipamento VEGAS 3 LMU, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) e o aparelho foi operado com diferentes voltagens.

### 3.5 PREPARAÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO MODIFICADO COM RESINA DE TROCA CATIÔNICA INCORPORADA COM Cu(II) (ECRCu) PARA DETERMINAÇÃO DE GLICOSE

Para o preparo dos eletrodos compostos ECRCu, foi utilizado 20% (m/m) parafina como aglutinante. Primeiramente, foram preparados os compostos modificados empregando-se 10% (m/m) da Resina-Cu como modificador e 70% (m/m) de pó de grafite (Aldrich) como agente condutor.

Em um frasco fechado adicionou-se a 100 mg da mistura supracitada 400  $\mu$ L de n-hexano, a mistura foi homogeneizada em ultrassom com banho maria (a 64° C) durante 15 min. Em seguida o frasco contendo o composto foi aberto e o solvente evaporado conforme ilustrado na Figura 5. O material foi embutido em um suporte para a construção do eletrodo. Esse suporte consiste em um tubo de PVC ( $\Phi_{\text{int}} = 3,0$  mm), contendo no interior uma haste de cobre, que teve como propósito a compactação do composto e também o contato elétrico do eletrodo. O eletrodo foi cuidadosamente polido em papel sulfite antes da realização das medidas.

FIGURA 5 - PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO MODIFICADO COM RESINA



FONTE: O autor (2018).

Além do eletrodo modificado com Resina-Cu, construiu-se da mesma forma um eletrodo compósito sem modificação, para comparação da resposta voltamétrica com 20% (m/m) de parafina e 80% de pó de grafite.

### 3.5.1 Caracterização Voltamétrica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato  $\mu$ Autolab Type III, e a coleta de dados foi obtida com o software NOVA 1.11.2. Como eletrodos de referência e auxiliar foram utilizados um eletrodo de Ag/AgCl ( $\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e um eletrodo de platina, respectivamente. Como eletrólito suporte, foi usado 10 mL de uma solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Para a avaliação do eletrodo de trabalho, realizou-se um pré-tratamento do eletrodo, a fim de estabilizar a corrente de fundo, como também a formação via eletroquímica do óxido-hidróxido de cobre ( $\text{CuOOH}$ ). Para tal, utilizou-se a técnica de voltametria cíclica, alterando-se o potencial de +0,20 V a +0,75 V, por 450 ciclos a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

A resposta amperométrica do eletrodo modificado foi avaliada em solução alcalina aplicando-se um potencial fixo e realizando adições consecutivas de glicose para concentrações entre 0,1 e  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Como parâmetros de avaliação foram considerados: a sensibilidade (coeficiente angular da curva de calibração), a faixa de reposta linear e sinal de fundo obtido para cada curva analítica.

### 3.5.2 Avaliação da quantidade de modificador

Primeiramente, avaliou-se a quantidade de modificador presente no eletrodo para valores entre 1 e 15% (m/m) da Resina-Cu. Aplicando-se o potencial de +0,70 V, realizou-se curvas analíticas para glicose, em triplicata, para cada eletrodo preparado.

### 3.5.3 Avaliação do potencial aplicado

Após selecionada a melhor condição de quantidade de modificador avaliada, estudou-se diferentes potenciais a serem aplicados no eletrodo de trabalho para a



realização da cronoamperometria. Assim, variou-se o potencial de +0,55 V a +0,75 V, também realizando curvas analíticas para glicose, em triplicata.

#### 3.5.4 Determinação da faixa linear e parâmetros de mérito

Após selecionados os parâmetros experimentais mais adequados para o desenvolvimento do método analítica, foram avaliadas as figuras de mérito do método proposto. Faixa linear de resposta, limite de detecção e limite de quantificação. Para avaliar a repetibilidade do método, construiu-se 5 curvas analíticas sobre o mesmo eletrodo, e para avaliar a reprodutibilidade construiu-se 5 curvas analíticas com eletrodos diferentes (compósitos fabricados em dias diferentes).

#### 3.5.5 Estudo de concomitantes (possíveis interferentes)

Verificou-se a influência de três possíveis interferentes na execução dos ensaios com plasma sanguíneo: ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico. A cela eletroquímica, contendo 10,0 mL de NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup>, adicionou-se 50,0 µmol L<sup>-1</sup> de glicose, seguido de ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico 5,0 µmol L<sup>-1</sup>, finalizado com uma nova adição de glicose. Os reagentes foram preparados em tampão fosfato pH 7,4, para simular as condições do plasma sanguíneo.

#### 3.5.6 Aplicação para determinação de glicose em plasma sanguíneo

A metodologia proposta foi aplicada para a determinação de glicose em plasma sanguíneo humano, amostras de sangue de 3 voluntários (indivíduos saudáveis) foram utilizadas, aprovadas pelo Comitê de Ética em Pesquisa (Anexo 1).

As amostras biológicas foram coletadas nas instalações do Laboratório de Análises Clínicas São José Ltda. na Unidade Jardim das Américas, por profissionais da empresa. A coleta foi fracionada em 3 tubos: 1 tubo de ensaio dedicado ao exame clínico realizado no local (método comparativo – método de Trinder [60]); 1 tubo de ensaio sem centrifugação, para estoque do sangue bruto; e, 1 tubo de ensaio com centrifugação para separação dos componentes, para análise do plasma sanguíneo.

O armazenamento foi em freezer laboratorial a -22° C, até o momento da execução das etapas do projeto.

A concentração de glicose no plasma foi estimada pela adição de 100  $\mu\text{L}$  de plasma à célula eletroquímica, contendo 10 mL de NaOH 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  e quantificada pelo método de adição padrão ( $n = 3$ ).

### 3.6 AVALIAÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO MODIFICADO COM RESINA CATIÔNICA (ECR) PARA A DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CARBENDAZIM

#### 3.6.1 Avaliação voltamétrica do ECR como eletrodo de trabalho para a determinação de carbendazim

A capacidade de adsorção da resina Amberlite IR 120H como modificador de um eletrodo compósito foi avaliado frente a um composto catiônico orgânico. Para isso, realizou-se estudos com o pesticida Carbendazim (benzimidazol-2-ilcarbamato de metila) (CBZ). Para este estudo empregou-se apenas Eletrodo Compósito com Resina de troca catiônica protonada (ECR) e comparado um EPC não modificado.

O procedimento experimental para a avaliação voltamétrica dos eletrodos frente à pré-concentração de carbendazim foi composto por 3 etapas: pré-concentração do analito, varredura do potencial e limpeza do eletrodo (FIGURA 6).

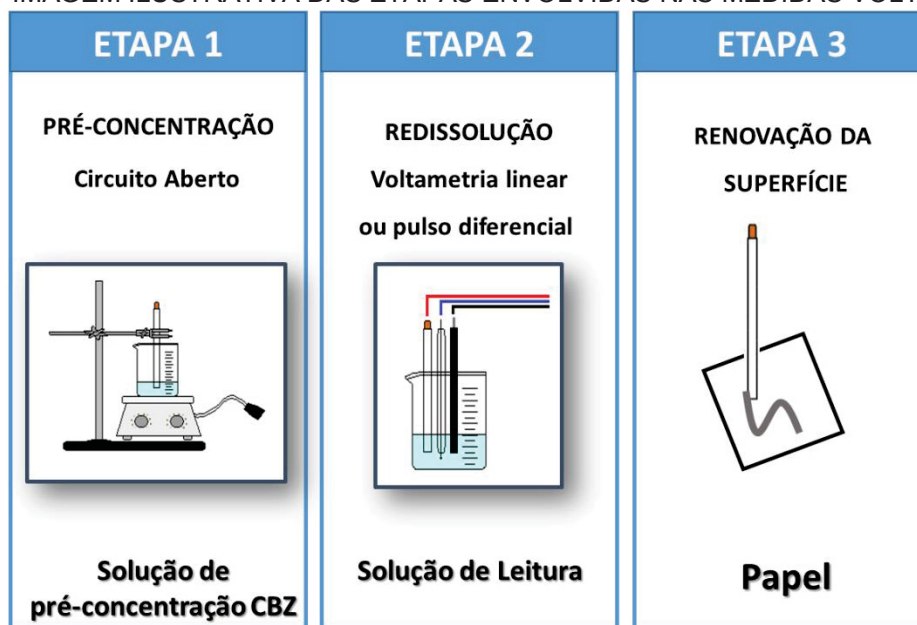
Pré-concentração: visando a pré-concentração do analito, o eletrodo foi colocado em contato com 10 mL de solução contendo 100,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de carbendazim. Utilizou-se tempo de pré-concentração de 1 minuto, sem aplicação de potencial (circuito aberto) e sob agitação constante. Como eletrólito foi utilizado uma solução de KCl 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$  pH 3,0 (ajustado pH com adição de HCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ).

Varredura do potencial: posteriormente, o eletrodo foi lavado com água destilada e transferido para a célula eletroquímica contendo 10 mL de eletrólito suporte (solução de KCl 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH 3,0) para a realização das medidas voltamétricas. Aplicou-se a técnica de voltametria linear, com varredura de potencial no sentido anódico, intervalo de potencial de +0,80 V a +1,40 V.

Renovação da superfície eletródica: por fim, foi realizada uma etapa de limpeza do eletrodo a partir da renovação da superfície, pelo polimento mecânico em papel sulfite.

Para os estudos de otimização da metodologia analítica, realizou-se as medidas em triplicatas para cada parâmetro investigado e os valores de intensidades de correntes foram monitoradas.

FIGURA 6 - IMAGEM ILUSTRATIVA DAS ETAPAS ENVOLVIDAS NAS MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS



FONTE: O autor (2018).

### 3.6.2 Investigação da solução de análise e pré-concentração

Para os estudos da composição das soluções de leitura e de pré-concentração (eletrólito suporte) foram testadas soluções de KCl, em concentração de  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e tiveram o pH ajustado com a adição de soluções de NaOH ou HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  os valores de pH foram ajustados na faixa de 1,00 a 9,00.

### 3.6.3 Avaliação da técnica voltamétrica empregada

Estudou-se duas modalidades de voltametria de redissolução adsortiva, com o modo de perturbação do potencial de forma linear ou de pulso diferencial. Os parâmetros referentes à técnica de voltametria de pulso diferencial foram: amplitude pulso de  $50 \text{ mV}$ , tempo de pulso de  $50 \text{ ms}$  e velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 3.6.4 Composição mássica dos eletrodos compósitos

Eletrodos compósitos foram preparados utilizando diferentes proporções de resina Amberlite IR120H, 5 a 15 % (m/m). Fixou-se a quantidades de parafina de 20% (m/m), e como consequência da variação da proporção de modificador, foram também alteradas as quantidades de grafite, na proporção de 75 a 65% (m/m).

#### 3.6.5 Investigação do tempo de pré-concentração

Após a avaliação da melhor condição do pH da solução, investigou-se a influência do tempo de pré-concentração de CBZ na resposta voltamétrica. Manteve-se em contato a superfície do ECR em circuito aberto (ausência de aplicação de potencial) em 10 mL de uma solução com pH já otimizado, com agitação constante. Nesse estudo foram empregados tempos de 1, 2, 5, 10, 15 e 20 minutos em três concentrações de CBZ: 1,0 – 10,0 – 100,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

#### 3.6.6 Determinação da faixa linear e parâmetros de mérito

Após selecionados os parâmetros experimentais mais adequados para o desenvolvimento do método analítico, foram avaliadas as figuras de mérito do método proposto. Faixa linear de resposta, limite de detecção e limite de quantificação. A precisão do método foi avaliada pelo estudo de reprodutibilidade, expondo 6 eletrodos diferentes a uma solução de carbendazim contendo 1,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , em KCl 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$  pH 2,0.

#### 3.6.7 Aplicação para determinação de carbendazim em amostras de suco de manga

A metodologia proposta foi aplicada para a determinação de carbendazim em amostras de suco de manga industrializado. Para isso 25 mL de amostras foram adicionadas a balões volumétricos, e fortificadas com os dois LMR, o empregado pelo Brasil (segundo o PARA) de 2 mg  $\text{kg}^{-1}$ , e o empregado pela organização mundial da saúde de 5 mg  $\text{kg}^{-1}$ . Após um intervalo de 30 min, para interação da amostra com o carbendazim, 1,0 mL de amostra fortificada foi adicionada a um balão volumétrico de 10 mL e completado o volume com o eletrólito de suporte – KCl 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$  pH 2,0.

À amostra pronta foi submetida a etapa de pré-concentração em triplicata de ECR, e após o período de pré-concentração, os eletrodos foram submetidos a varredura por Voltametria de Pulso Diferencial.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 AVALIAÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO MODIFICADO COM RESINA CATIÔNICA (ECR) CONTENDO ÍONS COBRE PARA A DETERMINAÇÃO NÃO ENZIMÁTICA DE GLICOSE

#### 4.1.1 Preparação e caracterização do modificador de Cu(II) suportado em resina de troca catiônica

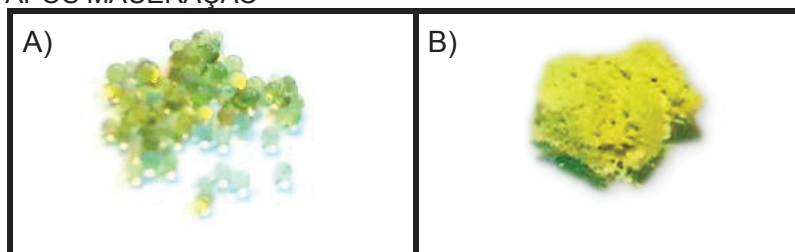
A resina de troca catiônica Amberlite IR 120, é uma resina caracterizada como fortemente ácida devido a presença de grupos sulfonatos por toda a extensão da matriz polimérica (composta pelo copolímero estireno-divinilbenzeno). Esses grupos apresentam um caráter ácido e o íon de troca é o  $H^+$ , a reação de troca pode ser expressa genericamente como mostrado na Reação 3.



Onde  $M^{n+}$  pode ser qualquer cátion, e sua seletividade de troca depende da carga iônica, raio iônico e outros fatores, como exemplificado pela série de Hofmeister,  $Li^+ < H^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Mg^{2+} < Fe^{2+} < Rb^+ < Cs^+ < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ag^+ < Ba^{2+}$  [29].

Visando atingir a saturação da resina com íons  $Cu^{2+}$  realizou-se a troca iônica com a percolação de 100 mL de uma solução contendo íons  $Cu^{2+}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , por uma coluna formada por 1 mL da resina Amberlite IR 120H. A Capacidade de Troca Iônica (CTI) da resina é de  $1,8 \text{ eqmol L}^{-1}$  (Anexo 2), que corresponde a  $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$  de  $Cu^{2+}$  totais passíveis de adsorção. Com uma solução contendo 110% da capacidade máxima de troca, garantiu-se a troca completa dos íons  $H^+$  por  $Cu^{2+}$  (FIGURA 7).

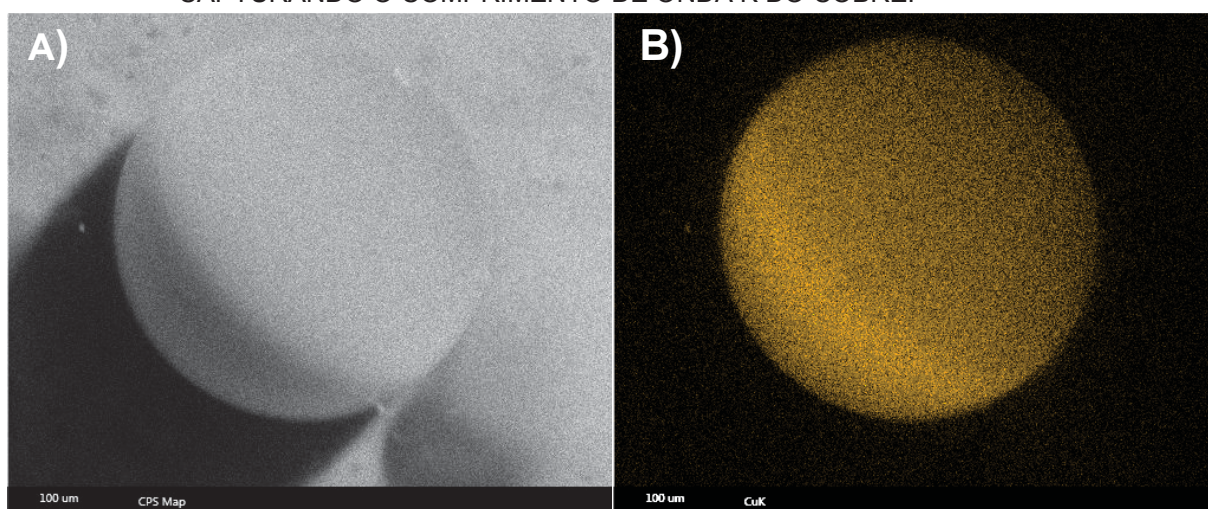
FIGURA 7 - FOTOGRAFIAS DA RESINA AMBERLITE IR 120H INCORPORADA COM Cu(II) A) ANTES B) APÓS MACERAÇÃO



FONTE: O autor (2018).

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e o mapeamento químico empregando a espectroscopia de raios X por dispersão de energia foram realizados com a resina contendo íons  $\text{Cu}^{2+}$ , as imagens estão apresentados nas Figuras 8A e 8B, respectivamente.

FIGURA 8 - IMAGENS DE MEV-EDS OBTIDAS DA PÉROLA INTEIRA DA RESINA INCORPORADA COM Cu(II), A) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, B) IMAGEM APENAS CAPTURANDO O COMPRIMENTO DE ONDA K DO COBRE.

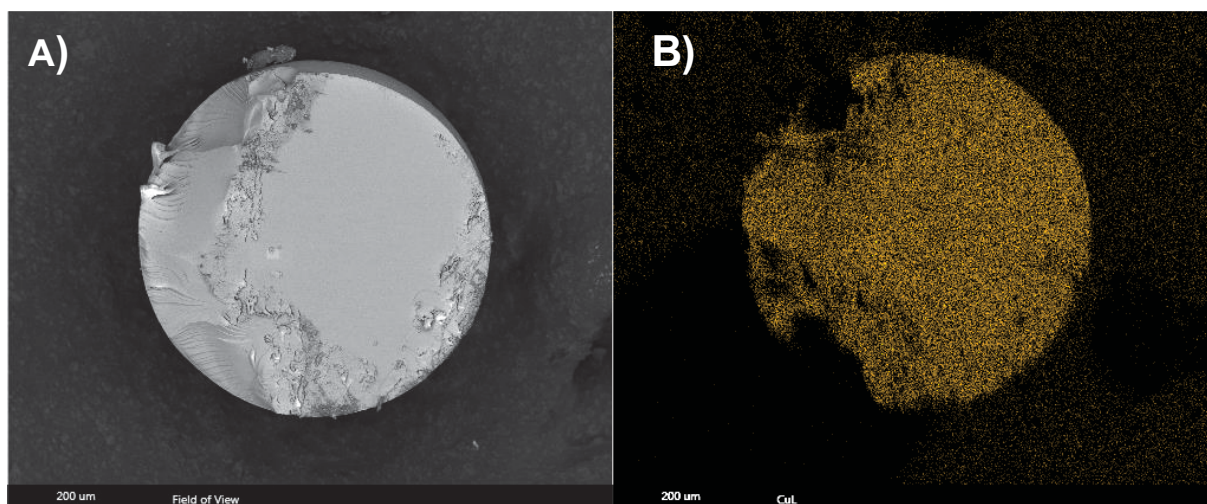


FONTE: O autor (2018).

Com base nesses resultados foi possível avaliar de que modo os íons  $\text{Cu(II)}$  estão distribuídos pela resina de troca catiônica e verificou-se que os íons de cobre estão homogeneamente distribuídos pela superfície da resina. A Figura 9 apresenta os resultados obtidos para uma pérola fraturada da resina contendo íons  $\text{Cu}^{2+}$ . É possível observar que a distribuição também é homogênea no seu interior comprovando a incorporação do íon sem a formação de gradientes, entre o exterior e interior das pérolas da resina.



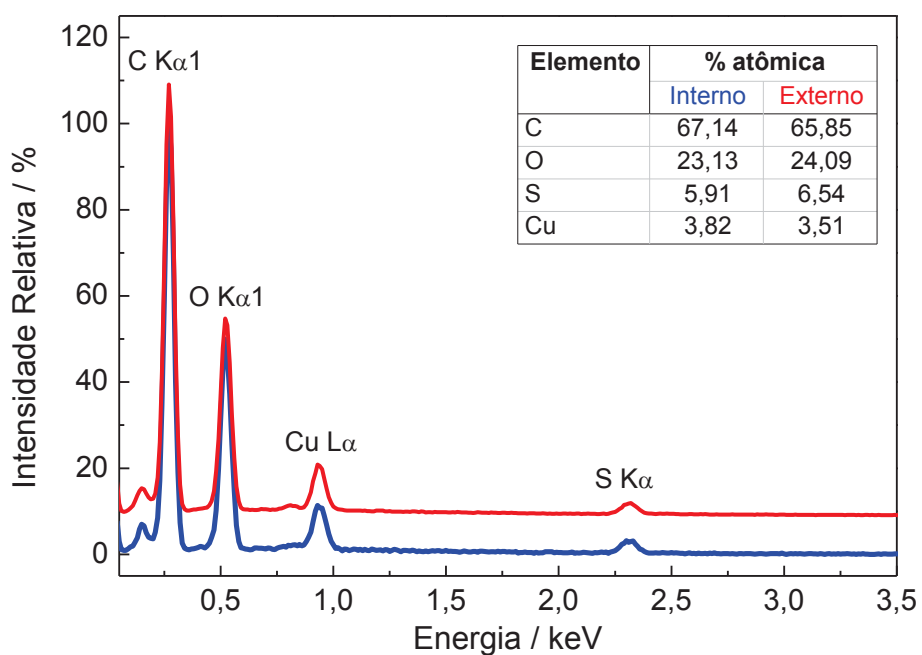
FIGURA 9 - IMAGENS DE MEV-EDS OBTIDAS DA PÉROLA FRATURADA AO MEIO DA RESINA INCORPORADA COM Cu(II), A) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, B) IMAGEM APENAS CAPTURANDO O COMPRIMENTO DE ONDA L DO COBRE.



FONTE: O autor (2018).

Ainda utilizando a espectroscopia de raios X de dispersão de energia apresentando resultados semi-quantitativos, pode-se avaliar a quantidade atômica de cobre na parte externa da resina, como na parte fracionada (Figura 10).

FIGURA 10 - ESPECTRO EDS OBTIDO COM LEITURA NA PÉROLA INTEIRA (PARTE EXTERNA) E NA PÉROLA FRACIONADA (PARTE INTERNO, *INSERT*: TABELA COM A DISTRIBUIÇÃO NA PORCENTAGEM ATÔMICA DOS ELEMENTOS MONITORADOS.



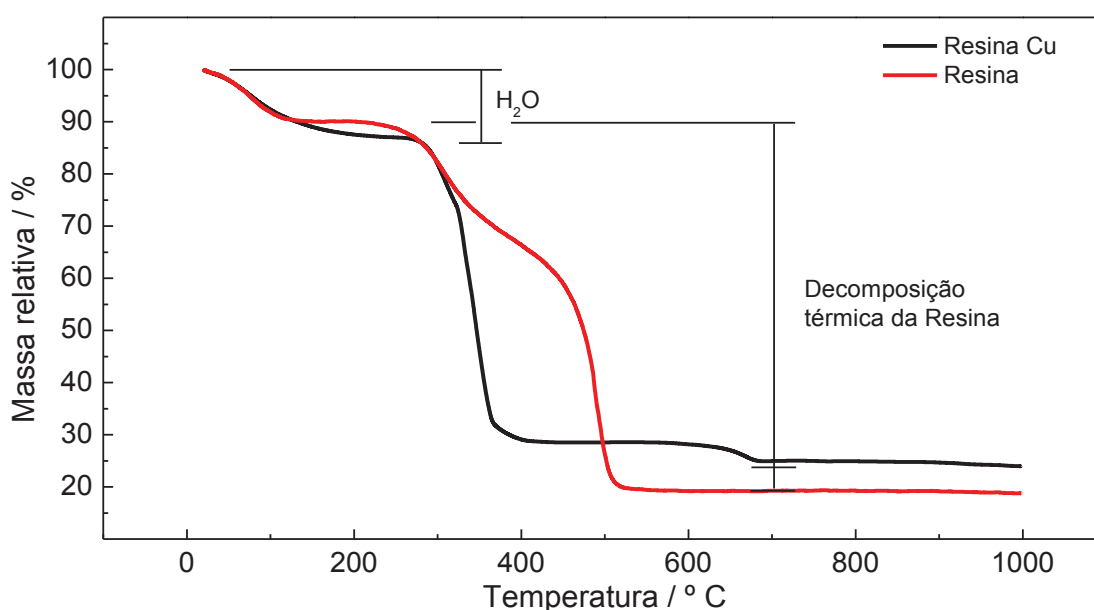
FONTE: O autor (2018).



O espectro de EDS (Figura 10) corrobora a distribuição homogênea de cobre tanto na superfície quanto no interior da resina, sem formação de gradientes entre a parte externa e interna.

A análise termogravimétrica (ATG) consiste na medida da mudança da massa de uma amostra em função da variação da temperatura a uma programação e atmosfera controlada. Medidas de ATG permitem quantificar perda ou ganho de água, perda de solvente, descarboxilação, pirólise, entre outros e é uma técnica conveniente para avaliar alguma modificação na composição de um material, sendo frequentemente usada como uma ferramenta de controle de qualidade [11]. As análises termogravimétricas em atmosfera oxidante foram realizadas para uma resina de troca catiônica protonada e para uma resina  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 11).

FIGURA 11 – CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA OBTIDO DA RESINA DE TROCA CATIÔNICA PROTONADA E INCORPORADA COM  $\text{Cu(II)}$  EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO COM RAMPA DE AQUECIMENTO DE  $10^\circ \text{C min}^{-1}$



FONTE: O autor (2018).

Foi possível observar um evento de perda de massa à frente, de  $380^\circ \text{C}$  a  $510^\circ \text{C}$ , correspondente decomposição térmica da matriz polimérica (estireno-divinilbenzeno). Provavelmente, devido à presença de ligação de  $\text{Cu(II)}$  ao  $\text{R-SO}_3^-$  que impede a formação da ligação sulfona e deixa a estrutura polimérica termicamente menos estável. Há também a ocorrência de outro evento, em  $650^\circ \text{C}$ , atribuído à redução de  $\text{Cu(II)}$  na forma  $\text{CuSO}_4$ , pelo resíduo dos íons sulfatos presentes na matriz polimérica (Tabela 1).

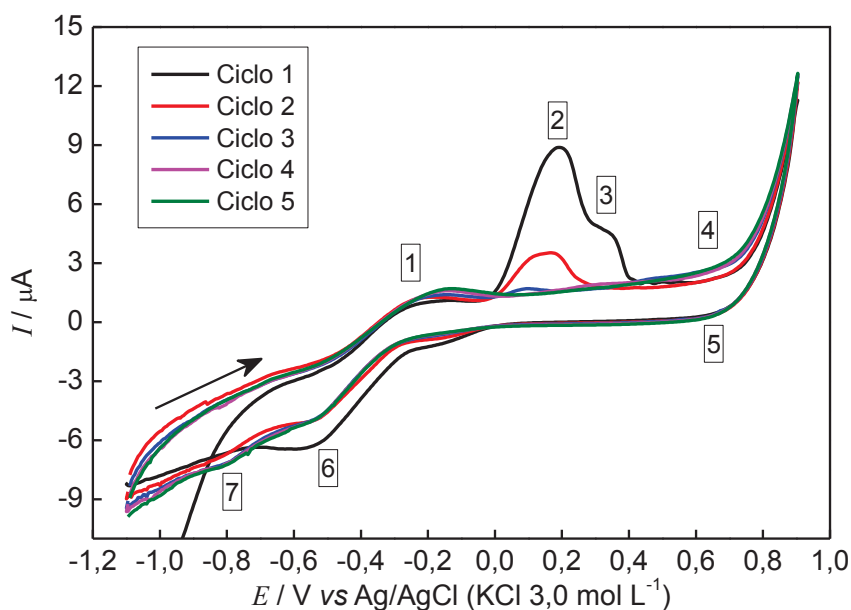
TABELA 1 – PERDA DE MASSA OBTIDA PELOS TERMOGRAMAS, PARA A DECOMPOSIÇÃO DA RESINA AMBERLITE IR 120 E RESINA AMBERLITE IR 120 + Cu (II)

Resina catiônica	Massa / %	Resina-Cu	Massa / %
Total	100,000	Total	100,000
Água	90,075	Água	87,119
Resíduo	18,825	Resíduo	23,977
<b>Resíduo de matéria seca</b>	<b>20,899</b>	<b>Resíduo de matéria seca</b>	<b>27,522</b>

Com base nos resultados obtidos, foi possível estimar a quantidade de Cu (II) incorporada na resina. Como resíduo, foi observada uma diferença de massa de 6,62% (m/m) entre as curvas de TGA, que pode ser atribuída a uma massa de  $\text{CuSO}_4$  produzida pela conversão completa de Cu(II), previamente incorporada. Portanto, pode-se inferir que a resina Amberlite IR 120H foi capaz de adsorver uma quantidade de 2,63% de Cu (m/m),

#### 4.1.2 Comportamento voltamétrico do eletrodo composto modificado com resina de troca catiônica contendo íons Cu(II) (ECRCu)

A fim de verificar os processos eletroquímicos relacionados ao eletrodo modificado realizou-se a caracterização eletroquímica utilizando voltametria cíclica em solução de NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup> e a uma velocidade de varredura de 5 mV s<sup>-1</sup> (Figura 12).

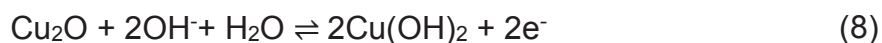
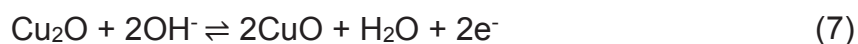
FIGURA 12 - VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS, COM CINCO MEDIDAS CONSECUTIVAS,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$  EM NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup>.

FONTE: O autor (2018).

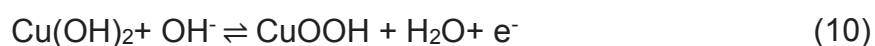
É possível verificar a existência de diversos processos faradaicos, alguns bem caracterizados que podem ser associados a diferentes espécies e estados de oxidação do cobre. O pico anódico 1, é atribuído à adsorção superficial de oxigênio dissolvido. O pico 2 refere-se a transição Cu(0)/Cu(I), inicialmente tem-se a formação do hidróxido de cobre I o qual pode passar por uma reação química levando a formação de óxido de cobre I. As reações 5 e 6 representam o processo [91,92].



Os picos 2 e 3 resultam da oxidação do óxido de cobre (I) para a óxido de cobre (II) (Reação 7), como também a formação de hidróxido de cobre (II) (Reação 8) que é transformado em óxido (Reação 9) [91,92].



Em valores de potencial mais elevado é possível verificar um aumento acentuado da corrente na região indicada como 4. As reações 10 e 11 correlacionam a formação de Cu(III) [91,92].



Na varredura catódica, na região marcada como 5, ocorre a redução Cu(III)/Cu(II). Em seguida, pico 6, refere-se à redução de Cu(II) a Cu(I). Por último, a regeneração de Cu(I) a Cu(0). Pode ser verificada uma diminuição da intensidade desses processos indicando que o material não é completamente reduzido a cobre metálico. Provavelmente esse comportamento é devido ao fato da forma mais estável nessa condição ser o óxido/hidróxido de cobre III, o que justifica a diminuição dos

processos anódicos 2 e 3. As medidas voltamétricas consecutivas são necessárias para que ocorra uma estabilização na formação do óxido-hidróxido de cobre (III).

#### 4.1.3 Caracterização espectroscópica do eletrodo compósito modificado com resina de troca catiônica contendo íons Cu(II) (ECRCu)

Realizou-se a caracterização microscópica do eletrodo compósito modificado com a resina trocadora contendo íons cobre (II) empregando a espectroscopia de raios X por dispersão de energia. Para isso foi obtida uma imagem de MEV de uma região representativa da superfície do eletrodo modificado, e sobre essa superfície foi realizado o mapeamento químico por EDS. Para cada elemento avaliado foi atribuída uma cor diferente, sendo Carbono (**Verde**), Enxofre (**Vermelho**), Cobre (**Laranja**), Oxigênio (**Azul**), como observado na Figura 13.

FIGURA 13 - IMAGENS DE MEV-EDS PARA O ELETRODO MODIFICADO (A), COM MAPEAMENTO QUÍMICO DO CARBONO (B - **VERDE**), ENXOFRE (C - **VERMELHO**), COBRE (D - **LARANJA**), OXIGÊNIO (E- **AZUL**) E A COMBINAÇÃO DE TODOS OS ELEMENTOS (F).  
(continua)

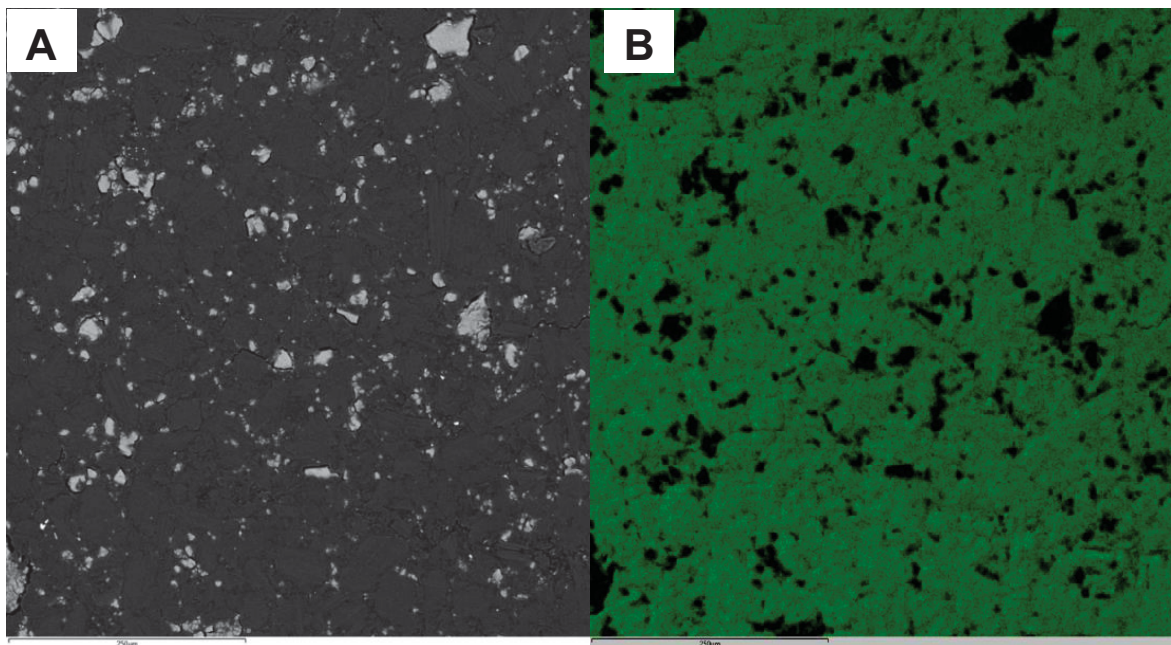
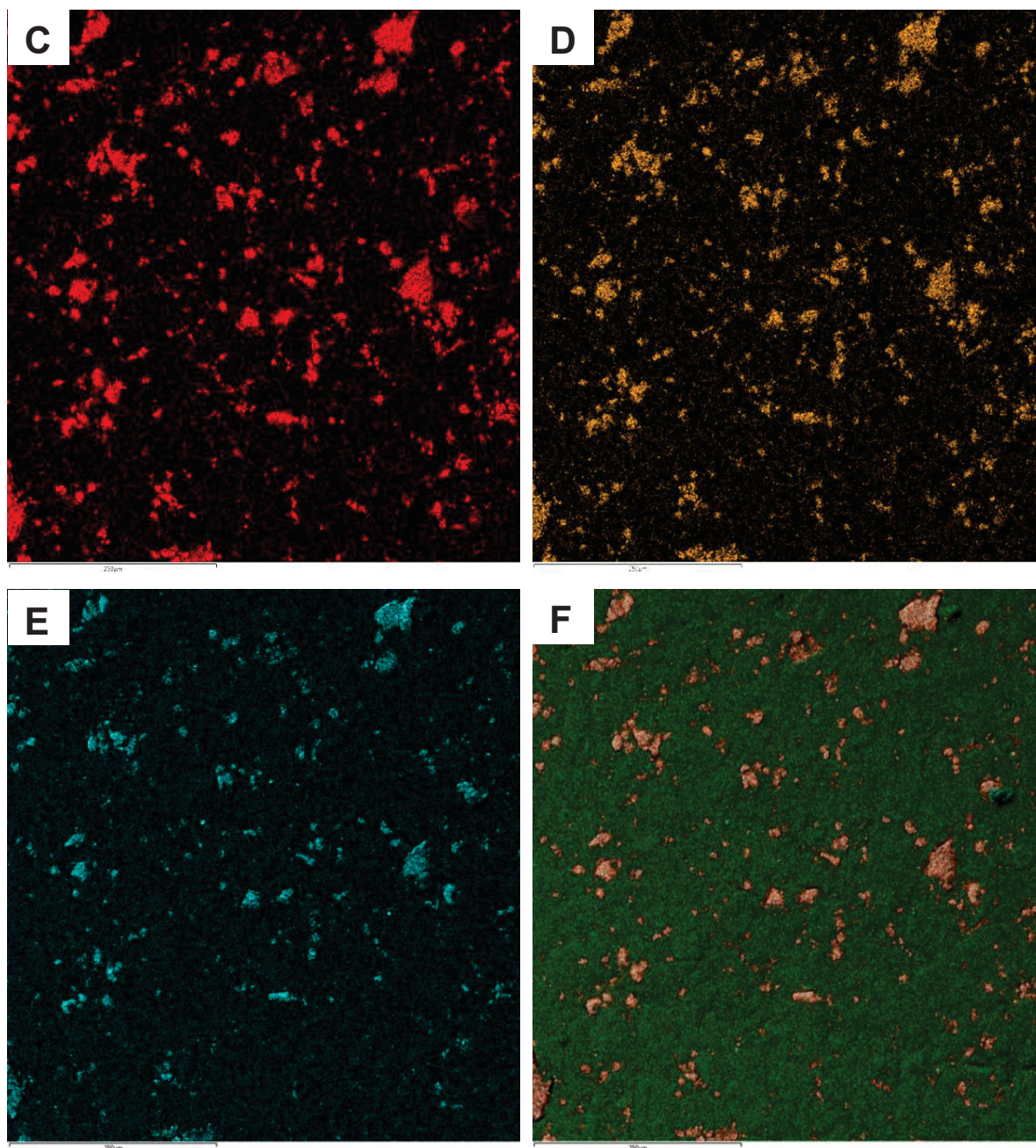




FIGURA 13 - IMAGENS DE MEV-EDS PARA O ELETRODO MODIFICADO (A), COM MAPEAMENTO QUÍMICO DO CARBONO (B - VERDE), ENXOFRE (C - VERMELHO), COBRE (D - LARANJA), OXIGÊNIO (E- AZUL) E A COMBINAÇÃO DE TODOS OS ELEMENTOS (F).  
(conclusão)



FONTE: O autor (2018).

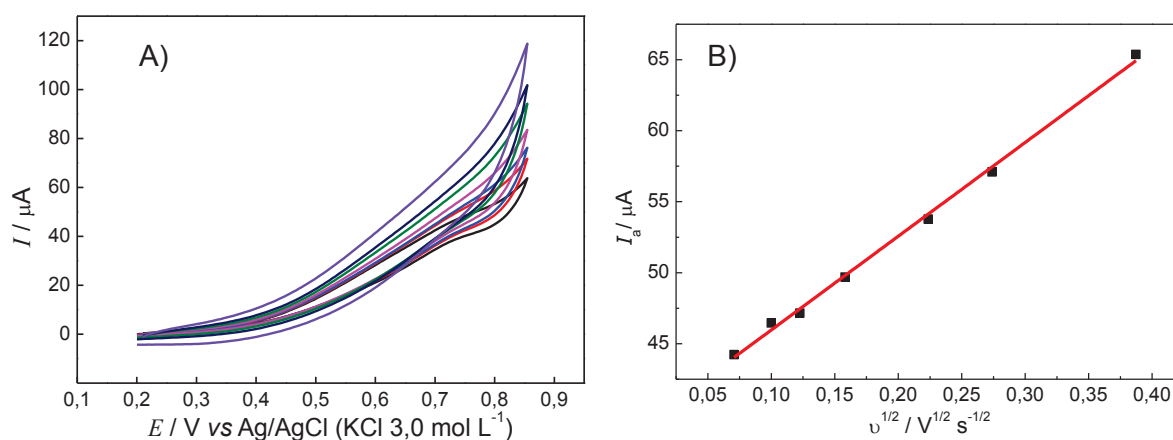
Com base nos espectros obtidos é possível verificar a presença majoritária de carbono (Figura 13 B), o que é esperado uma vez que a superfície do eletrodo é a base de grafite. Em diversos pontos (sítios) dispersos é possível também observar a presença de enxofre (Figura 13 C) com a coloração vermelha, nestes mesmos pontos também é observada a presença de oxigênio (Figura 13 E). Isso comprova a presença dos grupos sulfônicos em meio a pasta de carbono, o que também é esperado, uma

vez que, estes grupos estão presentes na estrutura da resina. Outro elemento em que ficou evidenciada sua presença foi o cobre (Figura 13 D), a presença do cobre pode ser explicada pela etapa de preparo do suporte. Mas, o mais importante, e o ponto chave deste experimento é o fato de os pontos atribuídos a presença do cobre estarem sobrepostos aos mesmos pontos observados para o grupo sulfônico. Isto fica melhor evidenciado na Figura 13 F, que representa a sobreposição de todos os espectros obtidos já mencionados (C, S, O e Cu). Desta forma, pode-se afirmar que a pré-concentração dos íons cobre (II) é mediante a interação com os grupos sulfônicos presentes na resina (Amberlite IR120). Outro fato que corrobora com esta evidência é o fato de não serem observadas quantidades significativas destes íons sobre a região representada pela presença de grafite.

#### 4.1.4 Avaliação voltamétrica do eletrodo composto modificado na presença de glicose

A fim de realizar a caracterização eletroquímica do sistema, realizou-se a medida de voltametria cíclica em NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup> e a concentração de glicose de 5,0 mmol L<sup>-1</sup> utilizando diferentes velocidades de varredura (Figura 14) para verificar o controle do processo eletródico, sendo coletada a corrente de pico anódico em +0,70 V.

FIGURA 14 - VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS EM SOLUÇÃO 0,10 mol L<sup>-1</sup> DE NaOH CONTENDO 5,0 mmol L<sup>-1</sup> DE GLICOSE MOSTRANDO O EFEITO DA VELOCIDADE DE VARREDURA SOBRE O PERFIL VOLTAMÉTRICO A) E B) A DEPENDÊNCIA DAS CORRENTES ANÓDICAS COM A RAIZ QUADRA DA VELOCIDADE DE VARREDURA. VARIANDO A VELOCIDADE DE VARREDURA DE 5 A 150 mV S<sup>-1</sup>



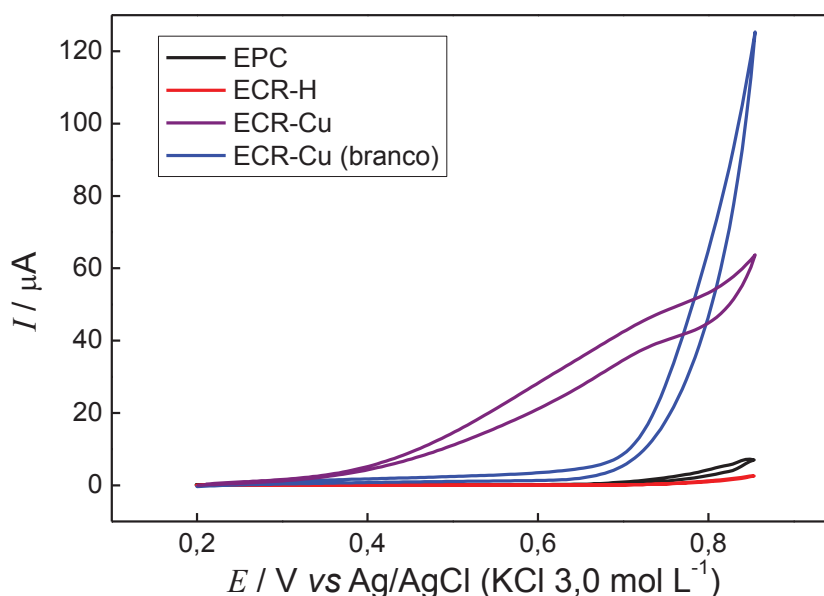
FONTE: O autor (2018).

Como observado na Figura 14B, há uma linearidade entre a raiz quadrada da velocidade de varredura e a corrente de pico anódica ( $R^2 = 0,9987$ ) indicando que a reação eletrocatalítica é controlada pelo transporte de massa difusional das moléculas de glicose.

Depois de verificados os processos redox referentes ao cobre contido na resina e o mecanismo de transporte de massa, realizou-se um estudo preliminar para verificar a viabilidade do uso desse eletrodo para a determinação não-enzimática de glicose. Voltamogramas cíclicos, foram obtidos em solução de NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup> na ausência e na presença de glicose em uma concentração de 5,0 mmol L<sup>-1</sup> para os eletrodos de pasta não modificada, modificada com resina na sua forma comercial (protonada) e contendo íons cobre (II). Os resultados estão apresentados na Figura 15. Antes das medidas de voltametria cíclica, foi feito um pré-tratamento de 450 ciclos para estabilizar os eletrodos de corrente.

Para os eletrodos preparados apenas com pó de grafite e/ou modificado com a resina protonada não foram verificados processos faradaicos no intervalo de potencial avaliado confirmando que não há eletroatividade nem do grafite e nem do modificador sem íons cobre. Na presença de glicose o perfil voltamétrico obtido para o eletrodo não modificado ou contendo apenas a resina protonada foi muito semelhante ao obtido na ausência (não mostrado).

FIGURA 15 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DE GLICOSE 5,0 mmol L<sup>-1</sup> PARA O EPC (PRETO) PARA O ECR-H (VERMELHO), E PARA O ECR-Cu (ROXO) [BRANCO PARA O ECR-Cu (AZUL)] EM NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup>,  $v = 50 \text{ m s}^{-1}$

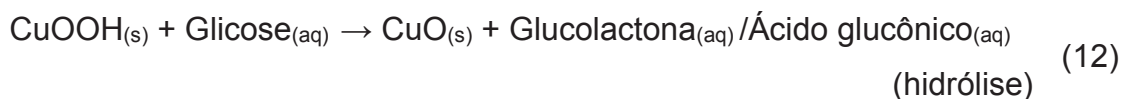


FONTE: O autor (2018).

Para o eletrodo contendo a resina com íons cobre é verificado, de acordo com os voltamogramas obtidos, um incremento na corrente de oxidação, devido a geração do óxido-hidróxido de cobre (III) (CuOOH) conforme as Reações 6 e 7 [91, 92] apresentadas e um aumento acentuado na corrente referente a esses processos.

Também é possível observar para o ECR-Cu uma antecipação no potencial de oxidação do eletrólito à O<sub>2</sub>, a ~ 150 mV, mostrando a alta capacidade oxidativa do CuOOH.

Esse mecanismo de resposta está associado à formação da espécie CuOOH /Cu(III), que é um oxidante forte e promove a oxidação química da glicose (Reação 12). Como o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é favorável a formação de cobre (III), esse é formado e gera o incremento do sinal de oxidação (Reação 13) [47].



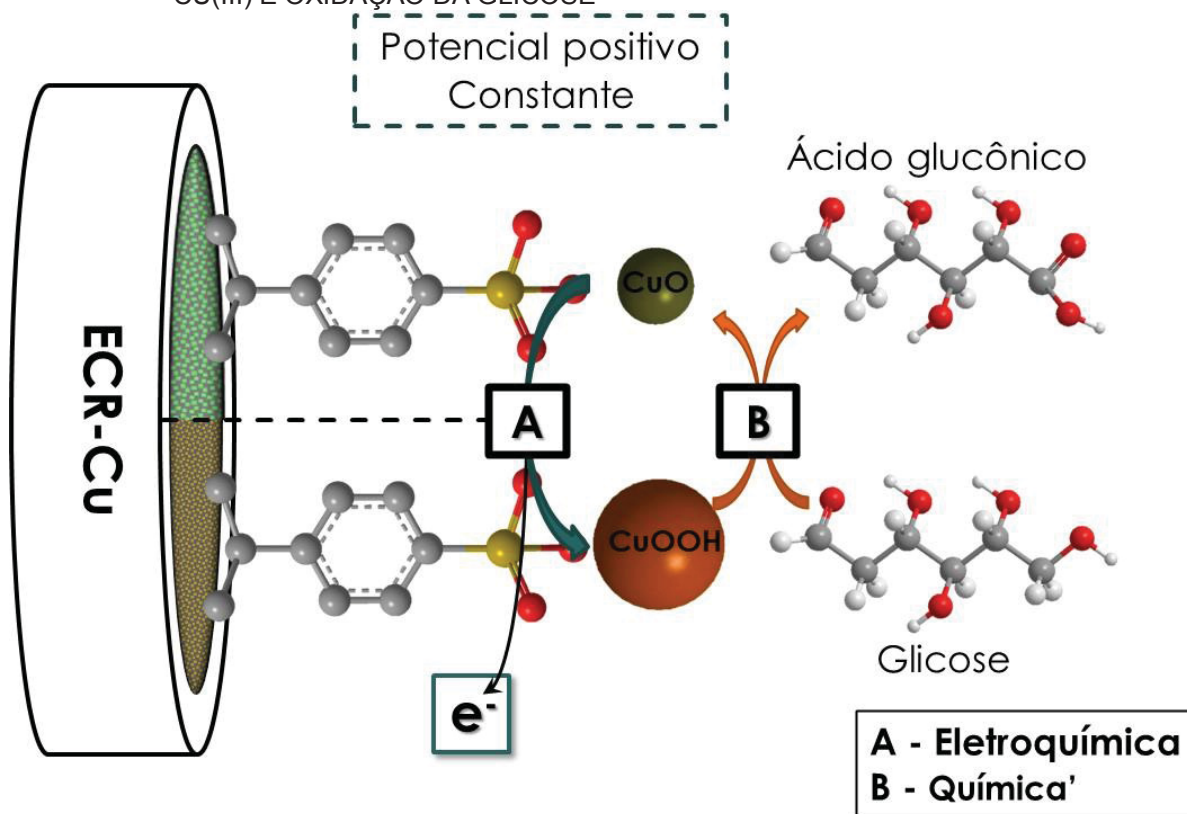
Este comportamento se apresenta desta forma, devido ao eletrodo funcionar de acordo com um mecanismo EC' (Eletroquímico – Químico'), conforme mostrado na Figura 16.

- Eletroquímica - formação de CuOOH, a partir de CuO (Reação 13 - Figura 16-A), começando em 0,6 V vs Ag/AgCl;

- Química'- oxidação química da glicose (Reação 12 - Figura 16-B) com regeneração electrocatalítica (CuOOH), pela aplicação de um potencial constante.



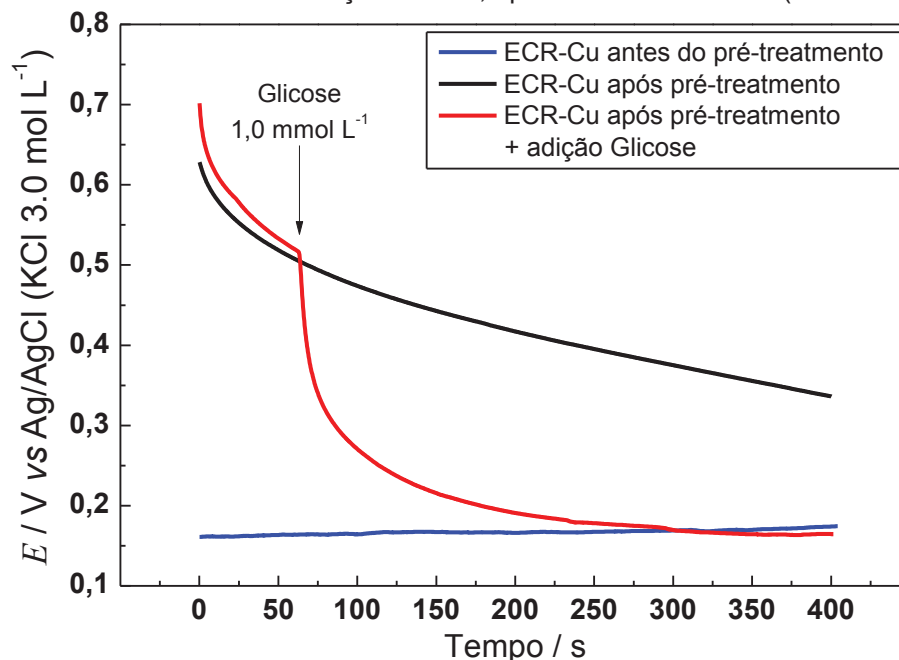
FIGURA 16 - ILUSTRAÇÃO DO MECANISMO ELETROQUÍMICO-QUÍMICO' PARA FORMAÇÃO DO CU(III) E OXIDAÇÃO DA GLICOSE



FONTE: O autor (2018).

Para demonstrar o mecanismo Químico, foi realizada uma medida cronopotenciométrica, monitorando o potencial de circuito aberto do ECR-Cu antes e após o pré-tratamento para formação de CuOOH (Figura 17). O CuOOH confere ao eletrodo um potencial de  $\sim 0,7$  V (vs Ag/AgCl), devido à instabilidade química [47] (só pode ser mantida com uma aplicação de potencial) decaindo ligeiramente ao longo do tempo. Entretanto, sempre que há adição de glicose, ao sistema potenciométrico, ocorre um abrupto retorno de potencial, devido ao consumo de catalisador oxidativo (Reação 13) com alteração do estado de oxidação do Cu, atingindo um potencial de circuito aberto igual ao pré-tratamento ( $\sim 0,18$  V (vs Ag/AgCl)).

FIGURA 17 - CRONOPOTENCIÓGRAMA DE ECR-Cu EM NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> ANTES DO PRÉ-TRATAMENTO (AZUL) E APÓS O PRÉ-TRATAMENTO (PRETO) E APÓS O PRÉ-TRATAMENTO COM ADIÇÃO DE 50,0 µmol L<sup>-1</sup> DE GLICOSE (VERMELHO)



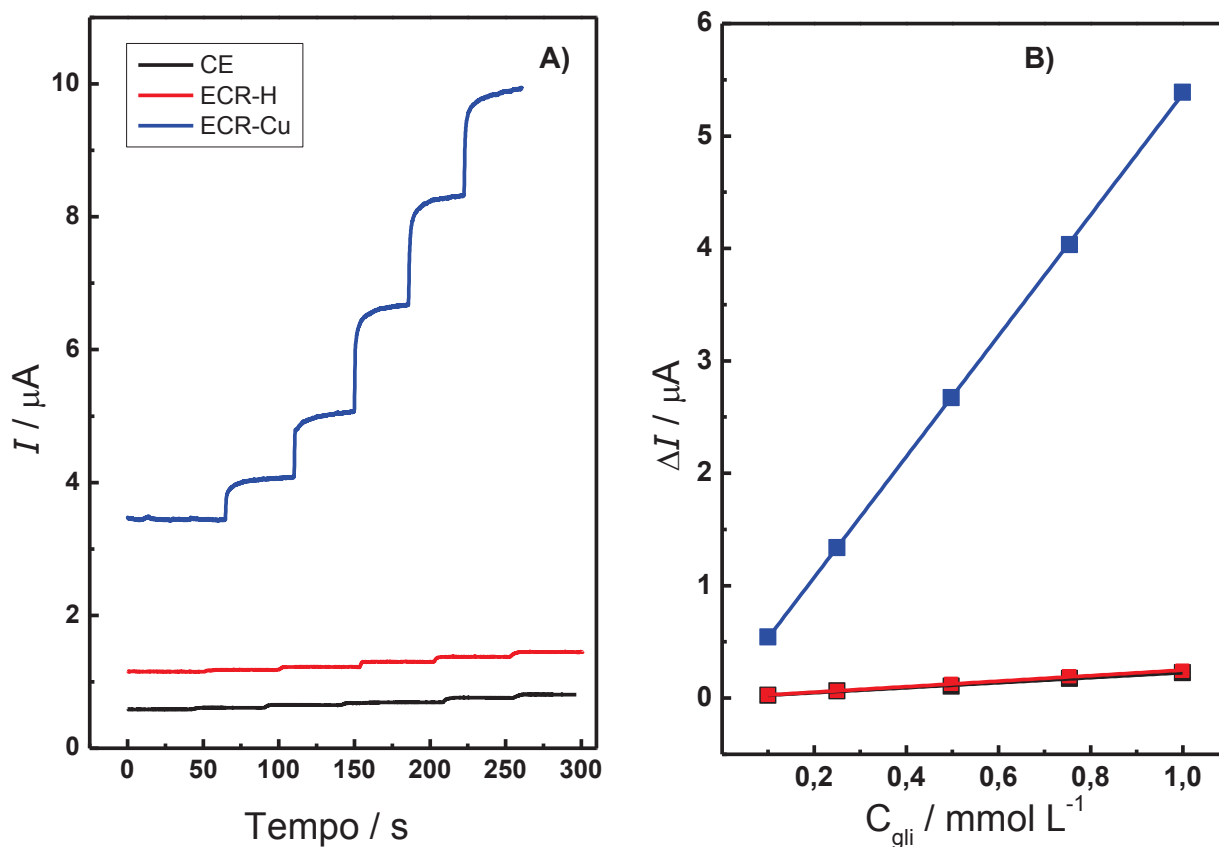
FONTE: O autor (2018).

Para fins analíticos, o uso da amperometria, técnica que consiste na aplicação de um potencial constante, é possível, pois, a geração e manutenção do CuOOH é garantida para valores de potencial adequados.

Verificada a eficiência do eletrodo proposto na oxidação não enzimática de glicose, realizou-se uma avaliação empregando amperometria, uma vez que essa técnica alia a minimização da contribuição capacitiva e a melhora do transporte de massa devido a efeitos convectivos (medida sob agitação). O desempenho dos eletrodos foi avaliado construindo-se uma curva analítica para glicose na faixa de concentração de 0,1 a 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, como representado na Figura 18.

FIGURA 18 – CRONOAMPEROGRAMA OBTIDO PARA A DETERMINAÇÃO DE GLICOSE NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 0,10 A 1,00 mmol L<sup>-1</sup> PARA O EPC (PRETO) PARA O ECR-H (VERMELHO), E PARA O ECR-Cu (AZUL), A) CRONOAMPEROGRAMAS REALIZADOS APLICANDO-SE UM POTENCIAL DE +0,70 V E, B) RELAÇÃO ENTRE

# AS CORRENTES OBTIDAS PARA CADA ELETRODO E A CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE ADICIONADA



FONTE: O autor (2018).

Analisando-se os resultados obtidos, é possível notar a maior resposta eletroquímica obtida para o eletrodo modificado com Resina-Cu (coeficiente angular de  $5,37 \times 10^{-3} \text{ A L mol}^{-1}$ ) de aproximadamente 27 vezes maior que para o eletrodo sem modificação (EPC) (coeficiente angular de  $2,45 \times 10^{-4} \text{ A L mol}^{-1}$ ) e com o eletrodo modificado com resina protonada (ECR-H) (coeficiente angular de  $2,22 \times 10^{-4} \text{ A L mol}^{-1}$ ).

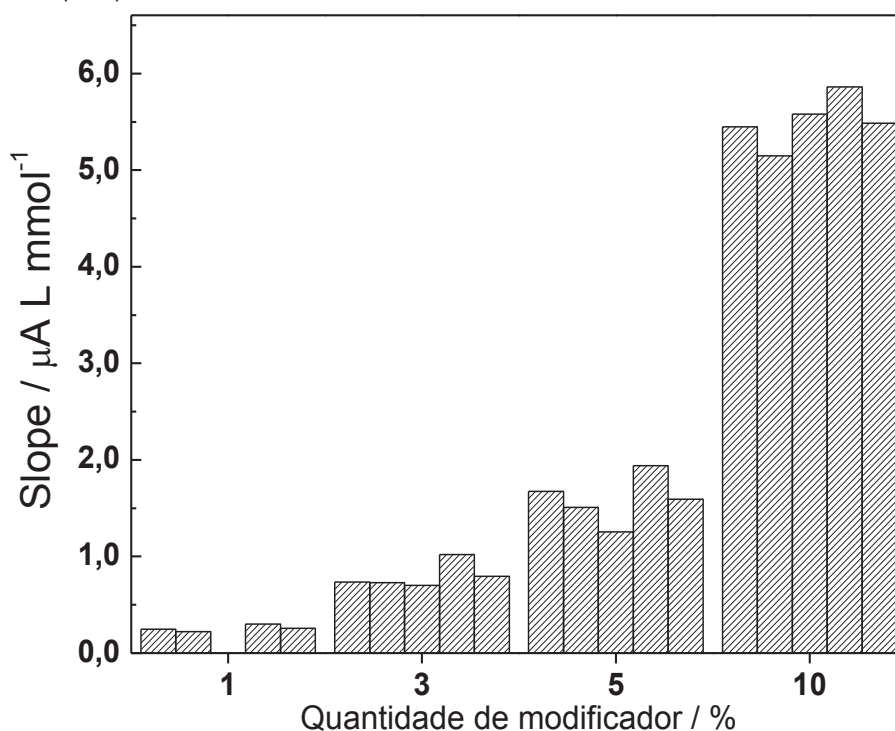
## 4.1.5 Otimização da confecção do eletrodo e metodologia analítica

Para obter-se o melhor desempenho do eletrodo, realizou-se toda a parte de avaliação dos parâmetros experimentais para a determinação de glicose, através de medidas eletroquímicas (amperometria), observando-se o coeficiente angular/sensibilidade (ou *slope*) para curvas analíticas para glicose na faixa de concentração de 0,1 a 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  ( $n=5$ ).

A quantidade de modificador presente na pasta de carbono ditará a capacidade eletrocatalítica de oxidação da glicose, sendo de suma importância avaliar

sua quantidade adequada para a confecção do eletrodo. A Figura 19 apresenta os valores de sensibilidade (*slope*) obtidos para os diferentes eletrodos, confeccionados com quantidades de 1% a 10% (m/m) de Resina-Cu na pasta de carbono modificada.

FIGURA 19 – VARIAÇÃO DA SENSIBILIDADE DE CALIBRAÇÃO OBTIDA PARA ELETRODOS PREPARADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE MODIFICADOR NA PASTA DE CARBONO, VARIANDO-SE DE 1% A 10% (m/m). POTENCIAL APLICADO DE +0,70 V (n=5)



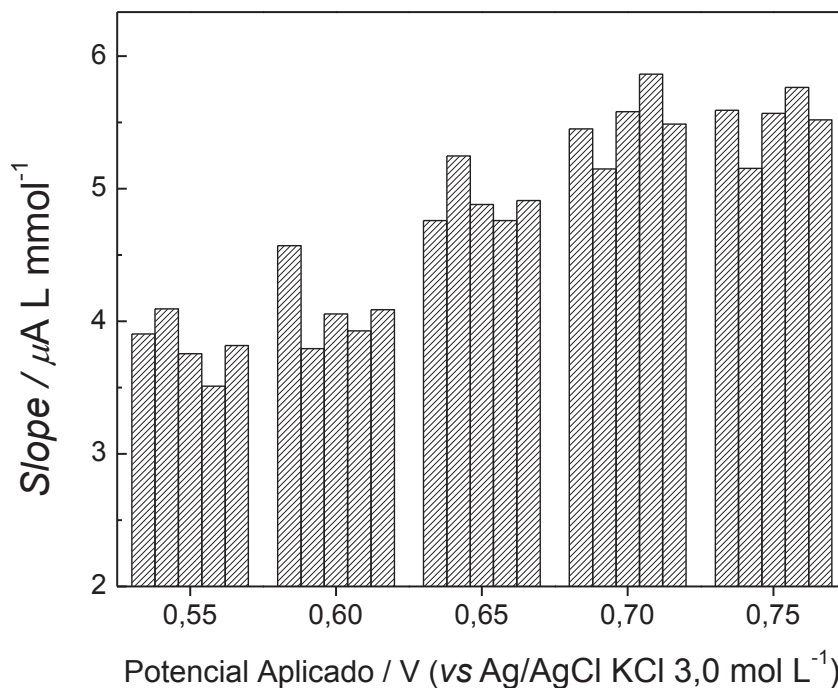
FONTE: O autor (2018).

Como previsto, quanto maior a quantidade de modificador, maior a resposta eletroquímica obtida, uma vez que estará exposta sobre a superfície o eletrodo uma quantidade maior de catalisador. Assim, escolheu-se como condição de compromisso a pasta confeccionada com 10% de modificador, por apresentar uma melhor resposta, com baixo desvio padrão relativo (8,33%). Com maiores quantidades do modificador, a pasta de carbono perde reprodutibilidade, uma vez que a resina Amberlite IR120 apresenta uma grande alteração de volume, pela absorção de água (*Moisture Holding Capacity* –53-58 %) (Anexo 2) este efeito acarreta em uma alteração morfológica do eletrodo que pode ser facilmente visualizada.

O segundo estudo realizado para otimização da metodologia analítica, envolve o potencial aplicado, sendo um parâmetro da técnica muito importante, pois ele definirá a taxa de regeneração do  $\text{CuOOH}$ . O voltamograma cíclico ajuda a indicar a região de potencial favorável a formação de cobre(III) e com base nesses resultados

valores de potencial entre +0,55 e +0,75 V foram investigados; os resultados estão apresentados na Figura 20.

FIGURA 20 - ESTUDO DO POTENCIAL APLICADO PARA A REALIZAÇÃO DA CRONOAMPEROMETRIA, VARIANDO-SE DE 0,50 V A 0,75 V. QUANTIDADE DE MODIFICADOR NA PASTA DE CARBONO FIXADA EM 10% (m/m).



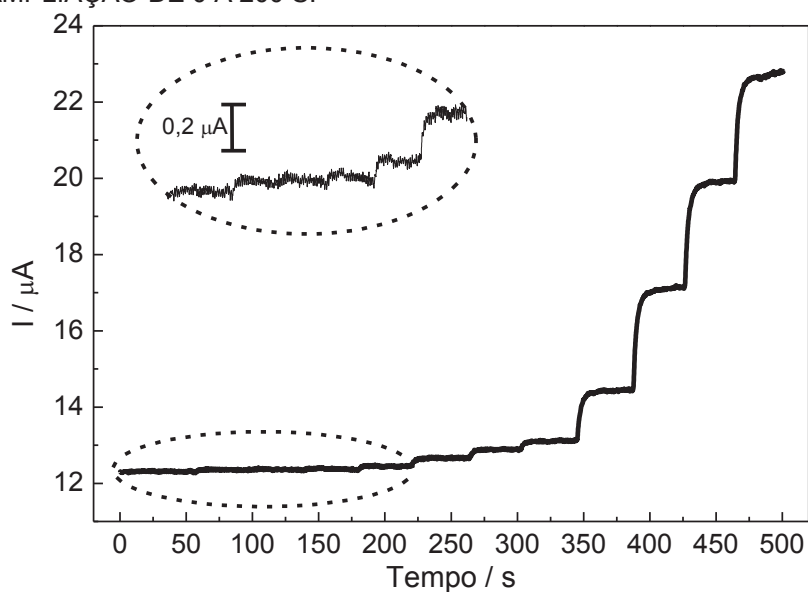
FONTE: O autor (2018).

Pela Figura 20 pode-se notar que quanto maior o potencial aplicado, maior a corrente obtida pela conversão do CuO ao CuOOH, até 0,70 V e 0,75 V. Para valores maiores que 0,75 V, observou-se a formação de bolhas sobre a superfície do eletrodo, relacionadas com a geração de oxigênio gasoso proveniente da oxidação da água. Portanto, como melhor sensor escolheu-se o ECR-Cu composto com 10 % de modificador e aplicando-se um potencial de +0,70 V.

#### 4.1.6 Obtenção dos Parâmetros Analíticos de Mérito

Após determinar todas as condições mais adequadas para o procedimento proposto, determinou-se a região linear de resposta do sensor para a determinação amperométrica de glicose (Figuras 21 - 22).

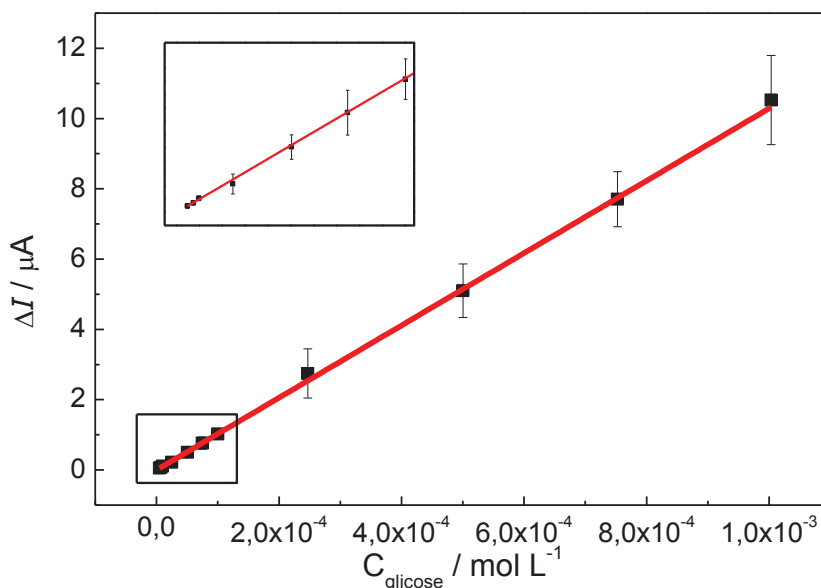
FIGURA 21 - CRONOAMPEROGRAMA OBTIDO PARA CONSECUTIVAS ADIÇÕES DE GLICOSE DE  $5,0 \times 10^{-6}$  a  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  DE GLICOSE EM NaOH  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  a  $0,70 \text{ V}$ . DESTAQUE: AMPLIAÇÃO DE 0 A 200 S.



FONTE: O autor (2018).

A Figura 21 observa-se um aumento crescente da corrente com a adição consecutiva de glicose (em concentrações crescentes), com estabilização do sinal em aproximadamente 2 segundos para as menores concentrações e 5 segundos para as maiores, sob agitação. Isto indica a rápida ação que o  $\text{CuOOH}$  tem em oxidar a glicose pelo mecanismo  $\text{EQ}'$ , sendo que a cronoamperometria se faz de uma aplicação contínua de potencial e, deste modo, o eletrocatalizador é constantemente regenerado e capaz de oxidar novas moléculas de glicose sobre o eletrodo, e portanto gerar uma corrente resposta constante.

FIGURA 22 - CURVA ANALÍTICA OBTIDA PARA DETERMINAÇÃO DE GLICOSE DE  $5,0 \times 10^{-6}$  A  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . DESTAQUE: AMPLIAÇÃO DE  $5,0 \times 10^{-6}$  A  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ( $n=4$ ).

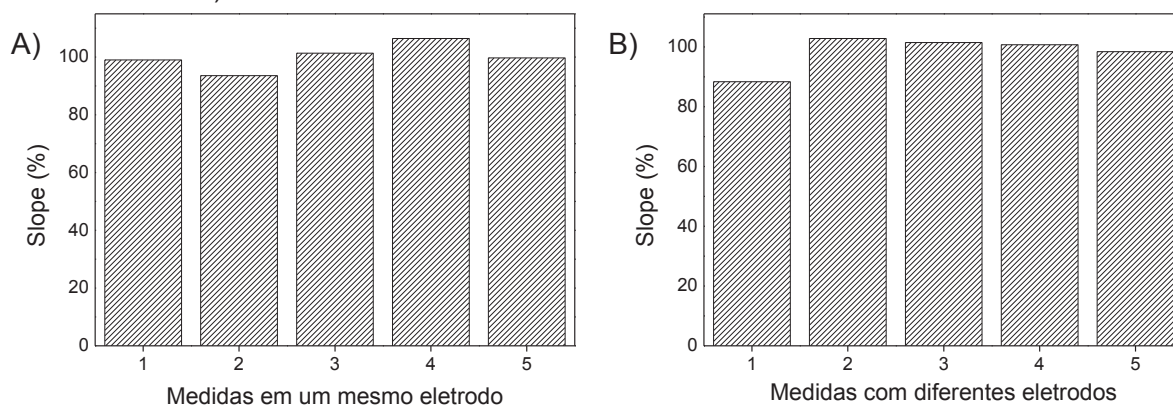


FONTE: O autor (2018).

Observou-se uma dependência linear dos sinais de corrente gerados em função da adição de glicose à célula eletroquímica no intervalo de concentração de  $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  a  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , com uma sensibilidade de  $10,29 \mu\text{A L mmol}^{-1}$  (Figura 22). Para o cálculo do limite de detecção (LD), utilizou-se da média dos desvios padrão (SD) dos últimos 30 s antes da primeira adição do padrão ( $n=5$ ) e a expressão  $\text{LD} = 3 \cdot \text{SD} / \text{slope}$ . O limite de detecção foi de  $1,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

A fim de verificar a precisão do método desenvolvido, executou-se o estudo de repetibilidade (A), realizando a construção de diversas curvas de calibração ( $n=5$ ) para o mesmo dispositivo, e de reprodutibilidade, realizando medidas com diferentes eletrodos/superfícies ( $n=5$ ). Ambos os resultados estão apresentados na Figura 22A e 23B.

FIGURA 23 - PORCENTAGEM MÉDIA DO SLOPE PARA UMA FAIXA DE  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$  A  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  DE GLICOSE; A) CURVAS ANALÍTICAS REALIZADAS EM UM MESMO ELETRODO, E B) CURVAS ANALÍTICAS REALIZADAS COM ELETRODOS DIFERENTES



FONTE: O autor (2018).

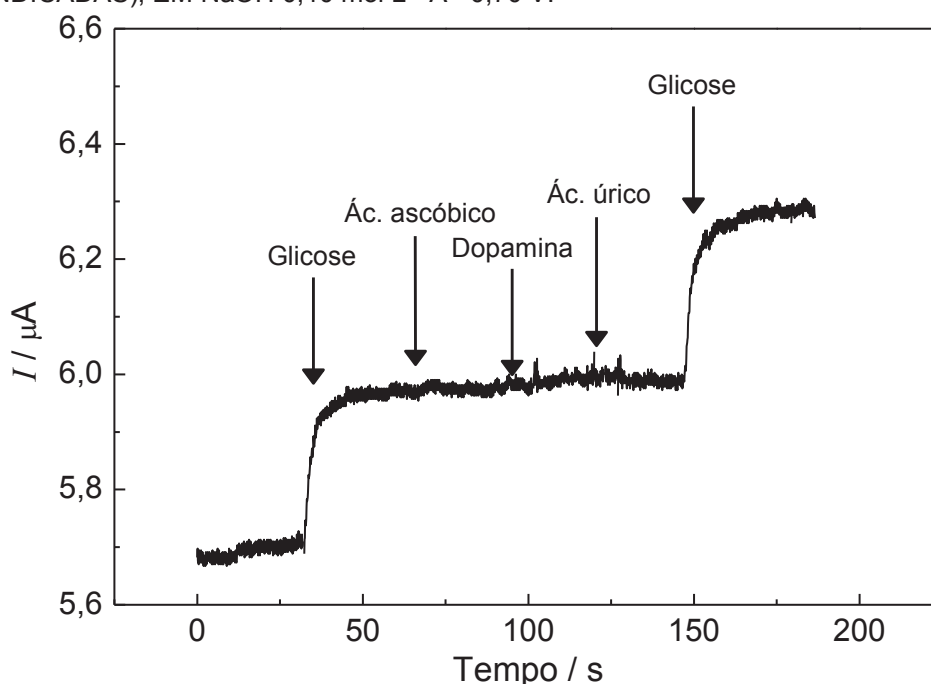
Com o estudo de repetibilidade obteve-se um desvio padrão relativo de 4,64%, apresentando uma boa precisão do método, além da possibilidade do uso consecutivo do mesmo eletrodo para diversas análises. E com o estudo de reprodutibilidade obteve-se um desvio padrão relativo de 5,81%, conferindo confiabilidade no método desenvolvido.

#### 4.1.7 Efeito de concomitantes (possíveis interferentes)

É comum que ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico coexistam com glicose em amostras naturais de fluidos biológicos [53], e estas espécies podem produzir a corrente de oxidação comparável à da glicose causando interferência nas medidas. Os níveis de glicose no sangue são de  $4\text{-}5 \text{ mmol L}^{-1}$ , enquanto esses concomitantes estão presentes em concentrações aproximadamente 50 vezes menores. Para verificar se haveria interferência, adicionou-se  $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de glicose, com adições consecutivas de ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico  $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  preparados em tampão fosfato (pH 7,4) para simular as condições do plasma sanguíneo humano, ao final é adicionada uma nova alíquota de glicose para verificar se o sinal obtido no início é o mesmo após a inserção dos interferentes na cela eletroquímica. O cronoamperograma obtido para esse estudo está apresentado na Figura 24.



FIGURA 24 - RESPOSTA AMPEROMÉTRICA REFERENTE A ADIÇÃO DE 50,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  DE GLICOSE, ADIÇÕES CONSECUTIVAS DE ÁCIDO ASCÓRBICO, DOPAMINA E ÁCIDO ÚRICO 5,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  SEGUIDA DE UMA NOVA A ADIÇÃO DE 50,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  DE GLICOSE (TODAS AS ADIÇÕES ESTÃO INDICADAS), EM NaOH 0,10  $\text{mol L}^{-1}$  A +0,70 V.



FONTE: O autor (2018).

Conforme observa-se na Figura 24, não houve variação significativa na corrente medida após a adição destes componentes do plasma sanguíneo. A adição final de glicose forneceu um sinal igual ao valor de corrente (0,4  $\mu\text{A}$ ) para a adição consecutiva de glicose, mostrando que para este método, essas espécies eletroativas não apresentaram interferência e nem afetaram a sensibilidade.

O desempenho analítico do ECR-Cu pode ser comparado com outros sensores de glicose não enzimáticos relatados anteriormente (Tabela 2).

TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DO SENSOR PROPOSTO EM COMPARAÇÃO COM OUTROS SENSORES DE GLICOSE PREVIAMENTE RELATADOS

Sensores	Faixa linear	LD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Ref.
CuNi-CFME	1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,3	93
ERGO/Cu/GCE	10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 120 $\mu\text{mol L}^{-1}$	6,8	94
CuTiPNPs	25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 2 $\text{mmol L}^{-1}$	7	95
Cu NWs-MOFs-GO	20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 26,6 $\text{mmol L}^{-1}$	7	96
CuNPs/PANI/graphene	1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 0,96 $\text{mmol L}^{-1}$	0,27	97
CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 110 $\mu\text{mol L}^{-1}$	5,2	98
AuNRs-CuO	10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 9,35 $\text{mmol L}^{-1}$	2,57	99
ECR-Cu	5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ – 1,0 $\text{mmol L}^{-1}$	1,8	Este trabalho

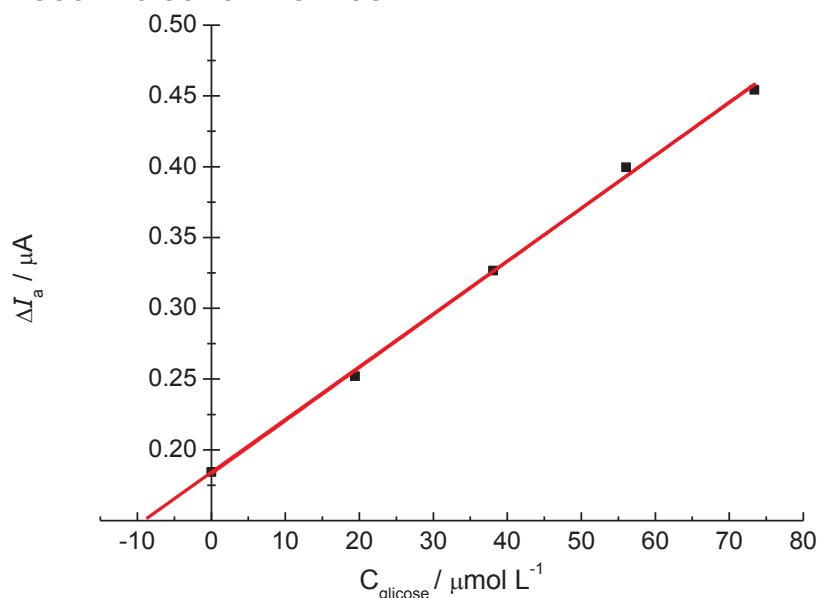
FONTE: O autor (2018).

Todos os trabalhos apresentados na Tabela 2 são sensores eletroquímicos constituídos com algum componente a base de cobre, sendo que tanto a faixa linear como o LD são competitivos.

#### 4.1.8 Determinação de glicose em plasma sanguíneo

As determinações de glicose em plasma sanguíneo foram realizadas utilizando as condições experimentais estabelecidas. Para tanto, realizou-se a adição direta de 100  $\mu\text{L}$  de plasma sanguíneo na célula eletroquímica, contendo 10 mL de NaOH  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , aplicando-se a técnica de cronoamperometria, com aplicação de  $+0,70 \text{ V}$ , seguido da adição de padrão de glicose (Figura 25).

FIGURA 25 – GRÁFICO DO MÉTODO DE ADIÇÃO DE PADRÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE GLICOSE NO SORO DE SANGUE



FONTE: O autor (2018).

As amostras de plasma sanguíneo foram obtidas a parti de voluntários e comparadas com a medida realizada pelo laboratório de análises clínicas São José (Tabela 3)

TABELA 3 – DETERMINAÇÃO DE GLICOSE PELO MÉTODO TRADICIONAL E COMPARADA COM O MÉTODO PROPOSTO

Voluntário	Determinação por análise clínica (mg dL <sup>-1</sup> )	Determinação pelo método proposto (mg dL <sup>-1</sup> ) (n=3)	Recuperação (%)
1	95	95 ± 4	100
2	84	90 ± 7	107
3	97	105 ± 7	108

FONTE: O autor (2018).

Os resultados indicam que o eletrodo RCE-Cu poderia ser utilizado para a determinação do nível de glicose em amostras reais de sangue pelo método não enzimático, com recuperação entre 100-108%.

#### 4.1.9 Estudo de Recuperação da amostra

Outro ensaio executado foi de adição e recuperação, em que três diferentes níveis de concentração (70%, 100% e 130%) de glicose foram adicionados à amostra de plasma de um dos voluntários. A concentração de glicose em pessoas saudáveis é de 70 a 99 mg dL<sup>-1</sup> [52], sendo a média de 84,5 mg dL<sup>-1</sup>, e, portanto, a amostra do Voluntário 2 foi escolhida para este estudo, por se tratar da concentração mais próxima da média.

TABELA 4 – ESTUDO DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO EM 3 DIFERENTES NÍVEIS PARA DETERMINAÇÃO DE GLICOSE EM PLASMA FORTIFICADO

Nível	Concentração adicionada (mg dL <sup>-1</sup> )	Concentração Recuperada (mg dL <sup>-1</sup> ) (n=3)	Recuperação (%)
70%	59,2	59,2 ± 4,3	100,1
100%	84,5	80,4 ± 1,8	95,9
130%	109,5	112,9 ± 8,7	102,7

FONTE: O autor (2018).

A partir dos resultados da Tabela 4, é possível notar que o método apresenta uma boa exatidão, sendo que para os 3 níveis de concentração estudados o erro foi menor que 5%, atribuindo confiabilidade ao método para ser aplicado em amostras de plasma humano.

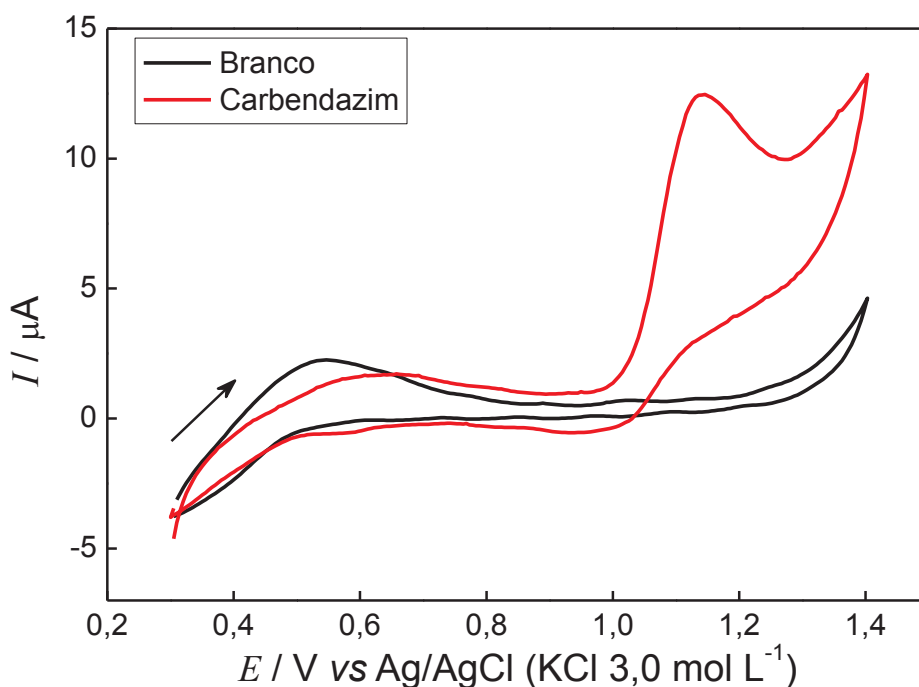
## 4.2 AVALIAÇÃO DO ELETRODO COMPÓSITO MODIFICADO COM RESINA CATIÔNICA (ECR) PARA A DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE CARBENDAZIM

Este segundo método visa a aplicação da resina de troca catiônica não mais como uma fase suporte, mas um modificador de eletrodo para a pré-concentração espontânea de compostos orgânicos que apresentem carga positiva em sua estrutura. Para este estudo foi utilizado como molécula modelo o carbendazim, que além de apresentar as características mencionadas, é um fungicida muito utilizado no Brasil em diversas culturas.

### 4.2.1 Comportamento voltamétrico do Carbendazim

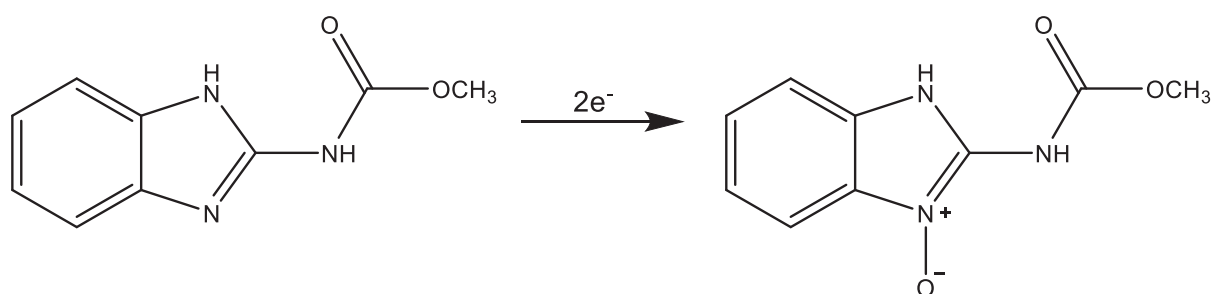
Avaliou-se o eletrodo composto modificado apenas com a resina de troca catiônica (ECR) para aplicação na determinação do fungicida Carbendazim (CBZ). Para investigar o comportamento eletroquímico do Carbendazim foram realizadas medidas de voltametria cíclica na ausência e na presença de CBZ. A Figura 27 apresenta os voltamogramas referentes as medidas supracitadas.

FIGURA 26 – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO APÓS PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CARBENDAZIM 100,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  EM KCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 1,0 POR 5 MIN. ELETROLITO SUPORTE KCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 5,0,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$



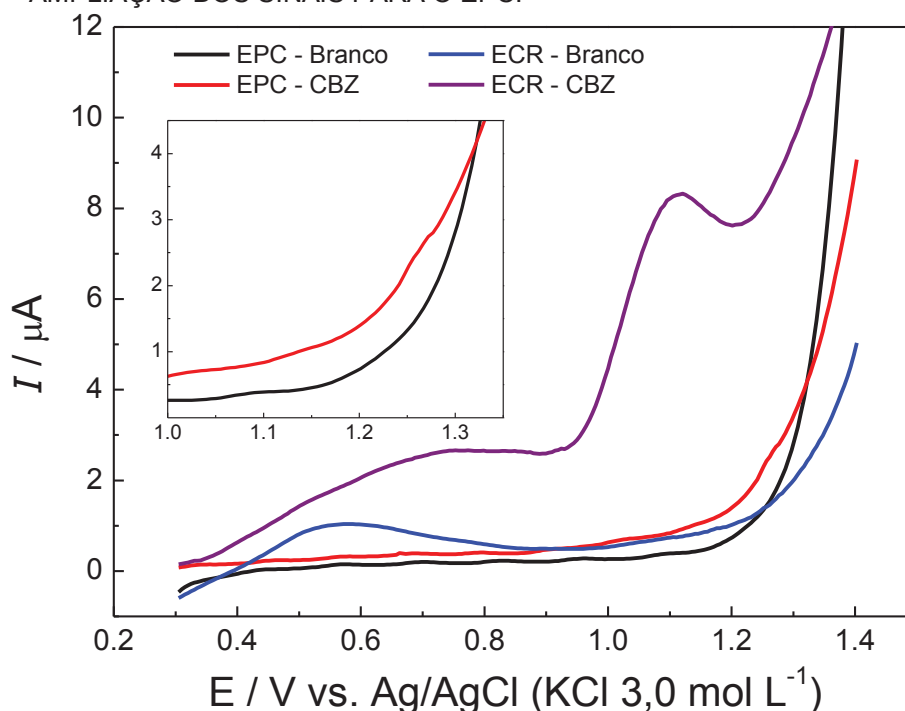
FONTE: O autor (2018).

O voltamograma obtido para o eletrodo modificado com a resina na ausência de CBZ não apresentou nenhum processo faradaico, o que indica que o mesmo não é eletroativo nas condições avaliadas. Já para a medida na presença de CBZ, para o mesmo eletrodo e nas mesmas condições, foi observado um pico na região de potencial em torno de 1,15 V (vs Ag/AgCl KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>). Este processo é referente ao processo faradaico proveniente da oxidação do CBZ [100].



Posteriormente, estudou-se a viabilidade de utilizar a resina Amberlite IR120 na pré-concentração de carbendazim para determinação voltamétrica desse analito. Foram obtidos voltamogramas de varredura linear para eletrodos não modificados (EPC) e modificados com a resina comercial (ECR (5% m/m)) após imersão em uma solução contendo 100 µmol L<sup>-1</sup> de CBZ em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 3) sem aplicação de potencial (circuito aberto), sob agitação durante 5 min. Em seguida, os eletrodos foram cuidadosamente lavados, transferidos para uma solução de medida contendo também KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 3,0) e submetidos a uma varredura linear entre os potenciais de +0,8 a +1,4 V (vs Ag/AgCl). Os voltamogramas obtidos estão apresentados na Figura 27.

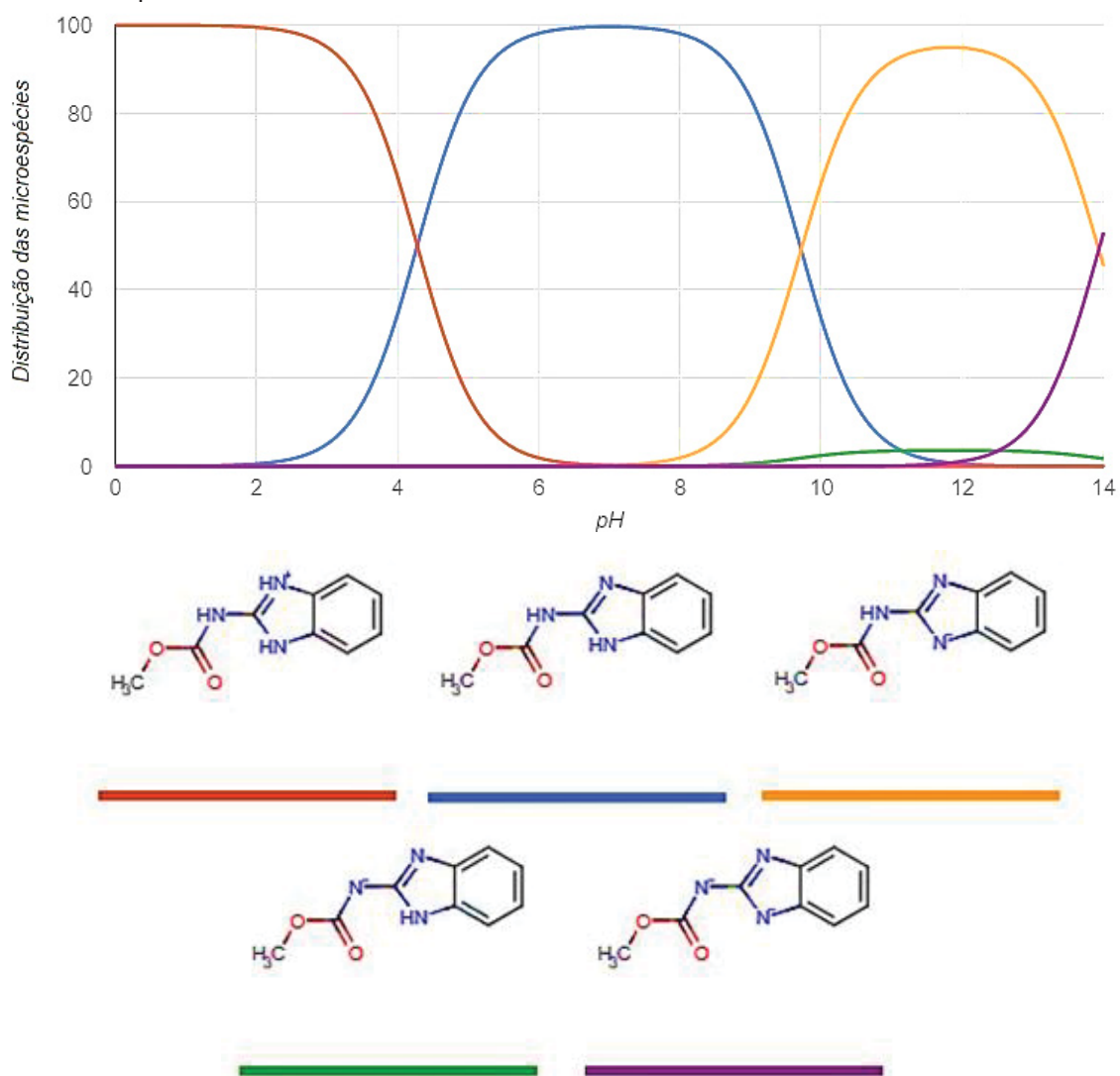
FIGURA 27 - VOLTAMOGRAMAS DE VARREDURA LINEAR PARA OS ELETRODOS EPC E ECR APÓS PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CARBENDAZIM  $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  EM KCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 1,0 POR 5 MIN. ELETRÓLITO SUPORTE KCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5,0,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . AMPLIAÇÃO DOS SINAIS PARA O EPC.



FONTE: O autor (2018).

O voltamograma obtido para o EPC após a etapa de pré-concentração apresentou um pico de baixa intensidade entorno de 1,26 V (vs. Ag/AgCl), diferentemente do voltamograma para este mesmo eletrodo na ausência de CBZ. Isso poderia ser um indício da presença de pequena quantidade de CBZ na superfície eletródica, que poderia ter ocorrido em decorrência da interação do tipo  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis aromáticos do grafite e do analito. Já para o eletrodo modificado constatou-se um processo faradaico, em valores de potencial entre 1,00 e 1,20 V (vs. Ag/AgCl), mais intenso e melhor definido em comparação a medida empregando-se apenas o EPC. A presença desse sinal é devida pela maior quantidade de CBZ na superfície eletródica do eletrodo modificado, provavelmente, pela interação eletrostática do analito com a resina catiônica uma vez que o carbendazim apresenta um caráter catiônico em meio aquoso ácido ( $\text{pH} < 6$ ). Esta evidência é suportada pelo gráfico de distribuição de espécies para o analito em função do pH, apresentado na Figura 28.

FIGURA 28 - DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES DO CARBENDAZIM EM FUNÇÃO DO pH



FONTE: Chemicalize (2018) [101].

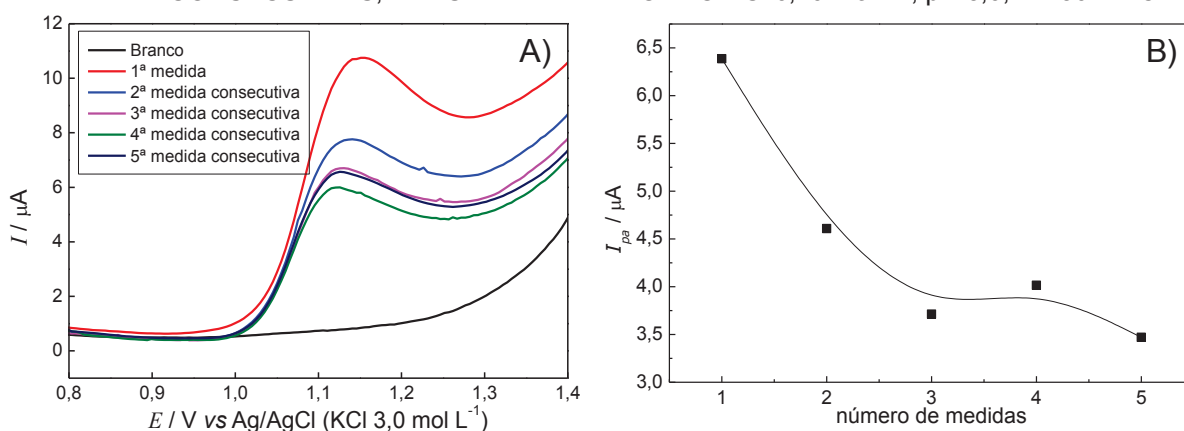
Portanto, nas condições experimentais empregadas além da adsorção física, pode ocorrer reações de troca iônica, com a substituição do íon trocável H<sup>+</sup> pela espécie de CBZ<sup>+</sup> (Reação 14).



Os resultados obtidos demonstram que o uso do material como modificador de eletrodos pode trazer vantagens para o procedimento de determinação, uma vez que promove a pré-concentração espontânea do analito (como demonstrado na Figura 28), permitindo determinações deste em amostras contendo pequenas quantidades do analito. Assim, estudos foram realizados com a finalidade de se

determinar a melhor condição do emprego do eletrodo modificado na pré-concentração e posterior determinação de carbendazim. Contudo, para isso, houve a necessidade de se investigar a possibilidade da existência de eventuais efeitos de memória para o sensor proposto após a medida na presença de carbendazim. Para isso, medidas consecutivas empregando o mesmo ECR foram realizadas após a etapa de pré-concentração (Figura 29).

FIGURA 29 - A) VOLTAMOGRAMAS LINEARES COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE  $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  DE CARBENDAZIM POR 5 MIN OBTIDAS A PARTIR DE 5 MEDIDAS CONSECUTIVAS; B) CORRENTES DE PICO ANÓDICA PARA AS MEDIDAS CONSECUTIVAS, LEITURA EM ELETRÓLITO KCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3,0,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .



FONTE: O autor (2018).

Com base nos voltamogramas da Figura 29A e nas correntes de pico coletadas (FIGURA 29B) observa-se um decréscimo da intensidade de corrente de pico de oxidação do carbendazim em função do número de medidas realizadas, persistindo um sinal significativo mesmo após 5 medidas consecutivas. Pode-se concluir então que apenas a varredura de potencial não é suficiente para a remoção do carbendazim previamente adsorvido, proporcionando assim um efeito de memória ao eletrodo. Desta forma, para não ocorrer sobreposição de sinais e um incremento de erro positivo, optou-se pela renovação da superfície com polimento do eletrodo após cada medida.

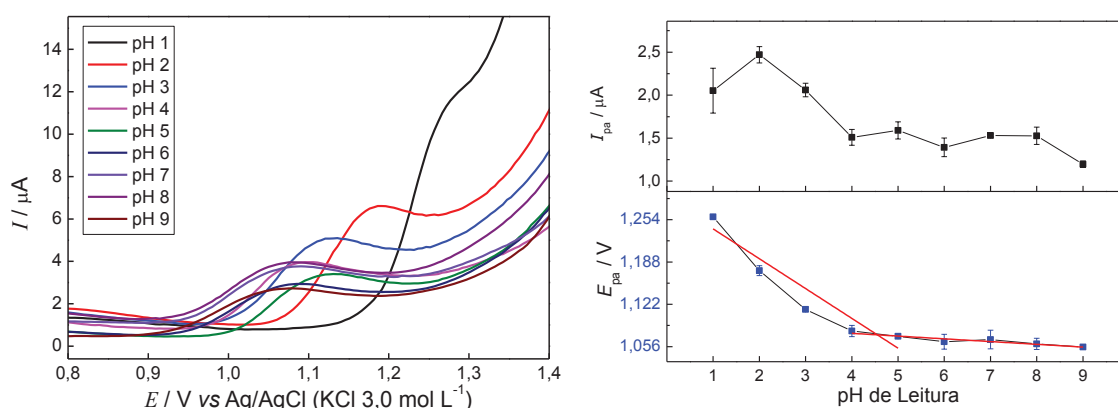
#### 4.2.2 Avaliação do pH das soluções de pré-concentração e análise

O valor de pH (concentração hidrogeniônica) das soluções tanto de análise como a de pré-concentração pode ter grande influência na etapa de pré-concentração do CBZ, tal como na medida voltamétrica, uma vez que a eficiência de tal é



dependente das características de interação, neste caso eletrostática, proporcionada pela resina de troca catiônica. Além disso, efeitos relacionados as formas ressonantes do carbendazim podem alterar sua forma, modificando o mecanismo de interação da resina como também proporcionar outras reações de oxidação. Para a avaliação do melhor eletrólito a ser usado durante a etapa de medida, fixou-se as condições da solução de pré-concentração: KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,0, com tempo de pré-concentração de 60 s e 100,0 µmol L<sup>-1</sup> de carbendazim. Foram obtidos voltamogramas (n=3) em diferentes valores de pH em uma faixa entre 1,0 e 9,0. As medidas de voltametria linear foram realizadas na faixa de potencial de 0,8 a 1,4 V (vs Ag/AgCl) em KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>.

FIGURA 30 - A) VOLTAMOGRAMAS DE VARREDURA LINEAR EM KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  AJUSTADO EM pH DE 1,0 A 9,0, APÓS PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM SOLUÇÃO KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,0 CONTENDO 100,0 µmol L<sup>-1</sup> DE CARBENDAZIM, POR 1 MIN; B) CORRELAÇÃO DAS CORRENTES E POTENCIAIS DE PICO ANÓDICO, PARA OS DIFERENTES PH DE LEITURA (n=3)



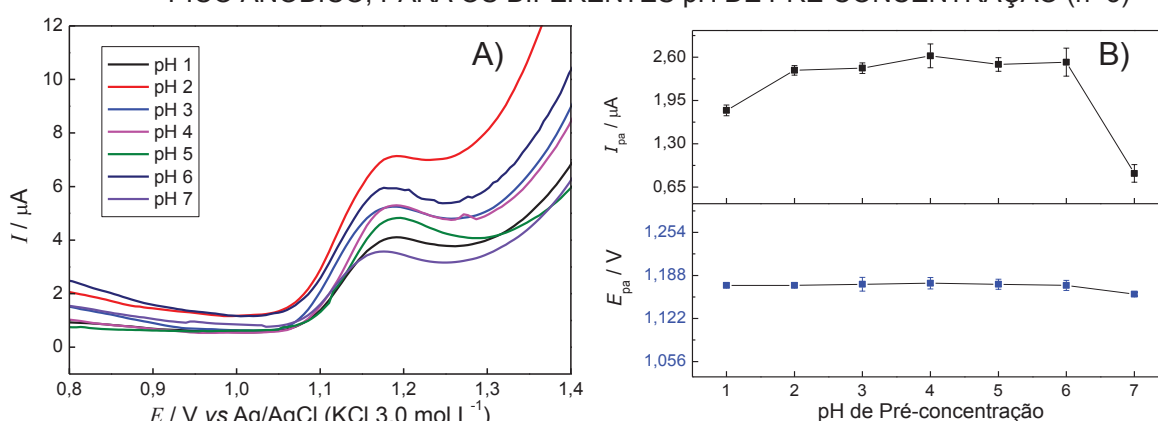
FONTE: O autor (2018).

Conforme os resultados apresentados nas Figura 30A e 30B, é possível observar um máximo de corrente em pH 2,0, com uma diminuição da corrente de pico anódica com o aumento do pH. Esses resultados sugerem que a reação de transferência eletrônica do processo de oxidação do carbendazim é favorecida em pH mais ácidos, devido, provavelmente, a protonação do nitrogênio fora do anel heterocíclico. O efeito do pH sobre o potencial de pico mostrou uma dependência linear para valores de pH entre 1 e 4 com inclinação de 48 mV por unidade de pH sugerindo uma transferência eletrônica acompanhada da participação de íons H<sup>+</sup> na proporção 1:1 para essa região de pH. Para valores mais elevadas de pH não foi verificada essa influência sugerindo a participação de íons H<sup>+</sup> apenas para regiões de

pH mais baixos. Com base na Figura 30B, possibilitou-se igualar duas equações de reta, em relação a variação de  $E_{pa}$  por pH, de modo a se estipular o valor de  $pK_a$  de protonação do Carbenzadim de  $pK_a$  4,55 experimental, em que a molécula para o meio empregado mostra sua desprotonação ( $pK_a = 4,28$ ). Com base nos resultados obtidos, uma solução de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 2,0$  foi empregada para os estudos posteriores.

Definida as condições da solução de análise, partiu-se então para a otimização do pH da solução de pré-concentração, sendo avaliadas soluções de KCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes valores de pH entre 1,0 e 7,0. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 31.

FIGURA 31 - A) VOLTAMOGRAMAS DE VARREDURA LINEAR OBTIDO EM KCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  AJUSTADA EM  $\text{pH} 2,0$  e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  APÓS PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM SOLUÇÃO DE KCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  EM pH DE 1,0 A 7,0, CONTENDO  $100,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  DE CARBENDAZIM POR 1 MIN; B) CORRELAÇÃO DAS CORRENTES E POTENCIAIS DE PICO ANÓDICO, PARA OS DIFERENTES pH DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO ( $n=3$ )



FONTE: O autor (2018).

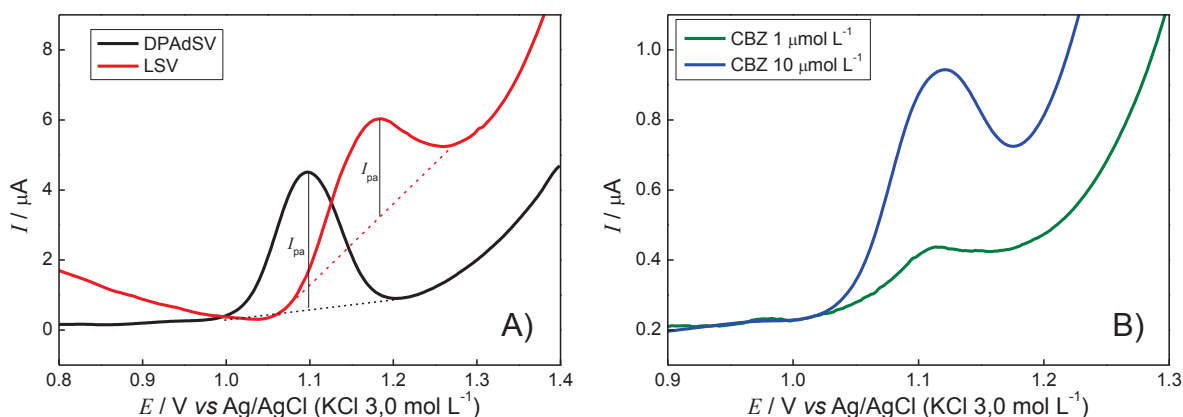
Como esperado, foi possível observar que não houve variação significativa do potencial de pico em função do pH (Figura 31B), uma vez que a solução de pré-concentração é responsável apenas pela interação dos íons  $\text{CBZ}^+$  com a resina de troca iônica. De acordo com o diagrama de distribuição das espécies de carbendazim em função do pH (Figura 28) observa-se que o carbendazim apresenta quantidades apreciáveis da sua forma catiônica até  $\text{pH} 6,0$ , melhorando a capacidade de interação eletrostática com a resina, que tem carga negativa pela presença dos grupos sulfônicos. Para soluções muito ácidas ( $\text{pH} = 1,0$ ) a concentração de íon  $\text{H}^+$  é muito elevada, o que ocasiona uma competição com os íons  $\text{CBZ}^+$  e diminui a eficiência de pré-concentração. Já para soluções com  $\text{pH} > 6,0$ , o carbendazim está presente na

solução predominantemente na sua forma neutra, diminuindo sua interação com a resina. Com base nos resultados obtidos, observa-se que a pré-concentração pode ser realizada em um intervalo de pH entre 2 e 6 sem grande efeito sobre a corrente ou potencial de pico, portanto o pH de pré-concentração e pH de leitura foi determinado como pH 2,0, por apresentar uma maior facilidade para o emprego do método.

#### 4.2.3 Avaliação da técnica voltamétrica empregada

Os estudos foram iniciados empregando a voltametria de varredura linear, que é uma técnica mais simples e que frequentemente é usada para investigar o mecanismo de reações eletródicas, como nesse caso a oxidação do carbendazim. Para fins analíticos, existem técnicas mais sensíveis comparada a voltametria de varredura linear. Assim, como o foco de trabalho foi direcionado para a aplicação final de determinação do carbendazim, visando atingir um melhor desempenho analítico do dispositivo, empregou-se a técnica de voltametria de pulso diferencial. Para efeitos de comparação, o perfil voltamétrico obtido para ambas as técnicas, com a mesma concentração de CBZ, é apresentado na Figura 32.

FIGURA 32 – A) VOLTAMOGRAMAS LINEAR (LSV) (—) E PULSO DIFERENCIAL (DPV) (—) COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE  $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  DE CARBENDAZIM POR 1 min, KCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2,0. LEITURA EM KCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2,0,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $\Delta E_P = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta T_P = 50 \text{ ms}$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ; B) VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE CARBENDAZIM DE  $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  (—) e  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  (—) por 1 min



FONTE: O autor (2018).

Para ambas as medidas verificou-se o processo faradaico referente a oxidação de CBZ, no entanto, é possível verificar, Figura 32A uma distinção do

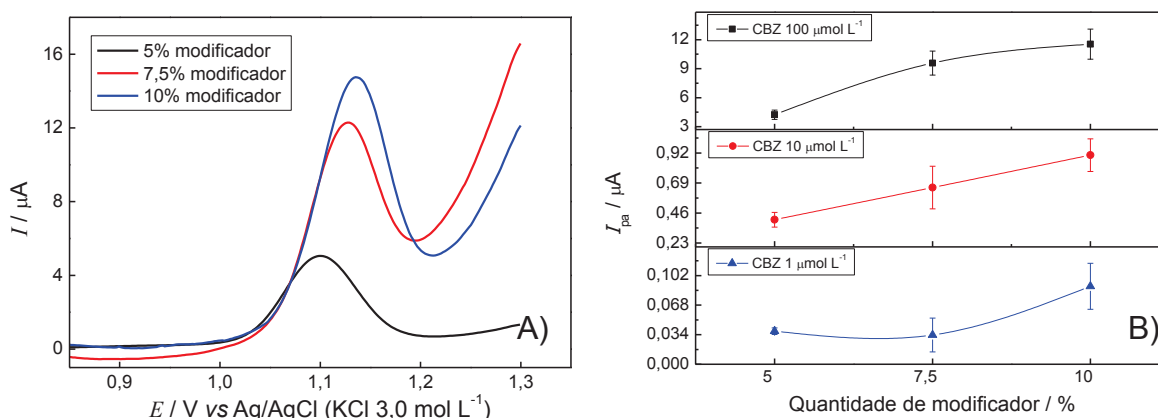
potencial de pico entre as técnicas empregadas, de 1,18 V (vs Ag/AgCl) na LSV (*Linear Sweep Voltammetry* – Voltametria de Varredura Linear) para 1,09 V (vs Ag/AgCl) na DPV (*Differential Pulse Voltammetry* – Voltametria de Pulso Diferencial). Este deslocamento deve-se pelo modo de perturbação (aplicação de potencial) e obtenção de sinal (corrente mensurada) utilizado em cada modalidade de técnica. Para as técnicas pulsadas, como é o caso da técnica de pulso diferencial, são aplicados pulsos de uma mesma magnitude de potencial sobre uma rampa de potencial, sendo que a cada pulso de potencial há um tempo de estabilização do eletrodo. Esta estabilização diminui a contribuição da corrente capacitiva (polarização do eletrodo), favorecendo o monitoramento da corrente de interesse, corrente faradáica (oxidação ou redução do analito). Já para a técnica de voltametria linear a aplicação/varredura de potencial é de forma constante, em que a corrente gerada apresenta grande contribuição da corrente capacitiva. Desta forma, ao se fazer uso de técnicas pulsadas, as medidas de monitoramento de um processo redox de uma determinada espécie ocorrem com uma melhor eficiência na transferência eletrônica, gerando maior intensidade de pico e também menor energia potencial necessária para promover a reação redox [3,5]. Outro fator importante, também em decorrência da menor contribuição da corrente capacitiva, é uma linha de base mais estável, em que foi possível observar uma melhora de 40% na magnitude do sinal, para a medida realizada por voltametria de pulso diferencial.

Cabe ressaltar também, que a técnica de pulso diferencial apresentou sensibilidade para dois níveis de concentração de CBZ (Figura 32B), 1,0 e 10,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , o que permitiria a realização de um método analítico frente ao monitoramento de CBZ. Desta forma, visando atingir um menor limite de detecção para a metodologia, empregou-se a técnica de DPV durante a etapa de medida ou “*stripping*” do carbendazim e dessa forma o acrônimo mais adequado para o procedimento é DPAdSV ((*Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry* – Voltametria de Redissolução Adsorptiva Pulso Diferencial) que considera as etapas de pré-concentração (fenômeno de adsorção) e leitura. Fez-se necessária a avaliação da melhor condição de medida para a realização da metodologia de quantificação de CBZ. Os estudos envolvendo a escolha dos parâmetros experimentais foi efetuada avaliando-se a resposta do eletrodo proposto em 3 diferentes níveis de concentração de carbendazim.

#### 4.2.4 Estudo da quantidade de resina de troca iônica no Eletrodo Compósito

A resina de troca iônica é a responsável pela capacidade da reação de troca iônica e pré-concentração do carbendazim a superfície do eletrodo. Assim, a quantidade de modificador pode influenciar diretamente na resposta da metodologia analítica. Para tal investigação, estudou-se a quantidade de modificador de 5%, 7,5% e 10% (m/m), mantendo a quantidade de aglutinante, em três diferentes níveis de concentração de carbendazim, 100,0 10,0 e 1,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Todas as medidas foram realizadas em triplicata e os resultados podem ser visualizados na Figura 33. A utilização de concentrações inferiores à empregada nos estudos anteriores deve-se ao fato da necessidade de otimizar uma metodologia que tenha a capacidade de determinar carbendazim com baixos limites de detecção, devido LMR (Limite Máximo de Resíduos) estipulado pelo PARA é de 2 mg  $\text{kg}^{-1}$  ou 10,4  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  [78].

FIGURA 33 – A) VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL VARIANDO-SE DE 5%, 7,5% E 10% (m/m) DE MODIFICADOR COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE CARBENDAZIM DE 100,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , POR 1 min, KCl 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH 2,0. LEITURA EM KCl 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH 2,0,  $\Delta E_P = 50$  mV,  $\Delta T_P = 50$  ms,  $v = 5$  mV  $\text{s}^{-1}$ . B) RESPOSTAS VOLTAMÉTRICAS OBTIDAS PARA O ESTUDO DA QUANTIDADE DE MODIFICADOR NO ELETRODO COMPOSITO, VARIANDO-SE DE 5%, 7,5% E 10% (M/M), AQUISIÇÃO DAS CORRENTES DE PICO ( $I_{PA}$ ) COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE CARBENDAZIM DE 100,0 10,0 e 1,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , POR 1 min, KCl 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH 2,0. (n=3)



FONTE: O autor (2018).

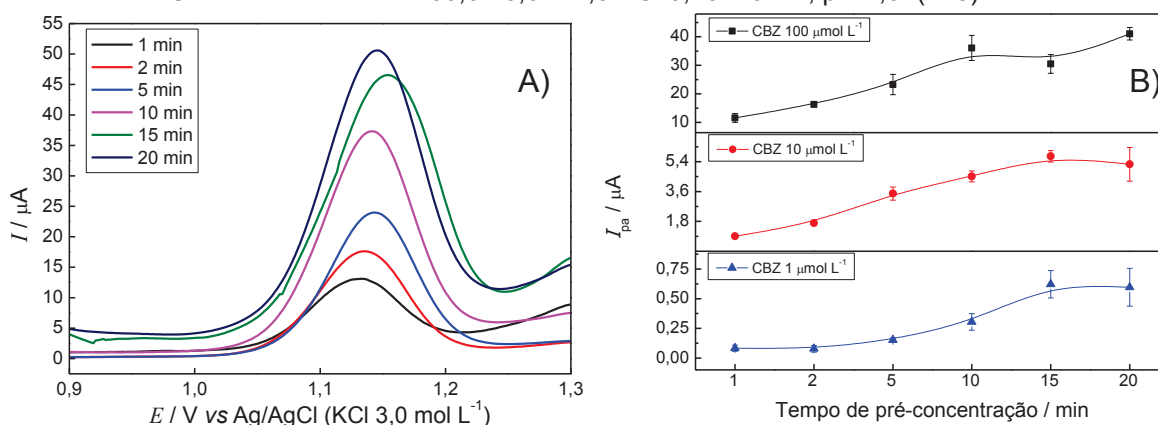
Conforme observado na Figura 33A e 33B, para os 3 níveis de concentração um acréscimo de corrente é observado com o aumento da quantidade de modificador. Isso se deve pela maior presença de grupos trocadores na superfície do eletrodo, capazes de adsorver o fungicida. Para quantidades acima de 10%, ocorre o intumescimento do composto, em decorrência de uma grande quantidade do próprio eletrólito na estrutura interna da pasta de carbono, uma vez que o modificador é

hidrofílico. Este comportamento promove a perda de reprodutibilidade e sua aplicabilidade como eletrodo de trabalho. Portanto, a composição mais adequada para o ECR é de 10% (m/m) de resina de troca iônica como modificador, 20% (m/m) de parafina como fase aglutinante e 70% (m/m) de grafite como fase condutora.

#### 4.2.5 Estudo do tempo de pré-concentração do Carbendazim

O último parâmetro avaliado e relacionado com o método analítico foi o tempo de contato, em circuito aberto, para pré-concentração do Carbendazim a superfície do eletrodo composto. Para tal, submeteu-se o ECR à pré-concentração com variação do tempo de contato de 1 a 20 min, utilizando solução de KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH 2,0, contendo a espécie de interesse em três diferentes concentrações: 100,0 10,0 e 1,0 µmol L<sup>-1</sup>, em triplicata. Os resultados obtidos pelas medidas voltamétricas de DPAdSV realizadas para este estudo podem ser observados na Figura 34.

FIGURA 34 - A) VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL VARIANDO-SE O TEMPO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE 1 A 20 min, DE 100,0 µmol L<sup>-1</sup> DE CARBENDAZIM, KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH 2,0. LEITURA EM KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH 2,0, ΔEP = 50 mV, ΔTP = 50 ms, v = 5 mV s<sup>-1</sup>. B) RESPOSTAS VOLTAMÉTRICAS OBTIDAS PARA O ESTUDO TEMPO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE 1 A 20 min, AQUISIÇÃO DAS CORRENTES DE PICO (I<sub>pa</sub>) COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE CARBENDAZIM DE 100,0 10,0 E 1,0 KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH 2,0. (n=3)



FONTE: O autor (2018).

A Figura 34A permite estabelecer uma relação entre o tempo de pré-concentração e a corrente de oxidação correspondente ao carbendazim, mais especificamente a quantidade do analito adsorvido (Figura 34B). Quanto maior o tempo de contato do ECR com a solução de pré-concentração, maior a intensidade da corrente de pico anódica observada. Com base nos resultados é possível sugerir

que após atingir o equilíbrio de adsorção/troca iônica entre o modificador e a quantidade de CBZ pode ser observado a não alteração na corrente de pico, pois atingido este equilíbrio não há mais troca iônica do analito a superfície do eletrodo, mantendo a corrente de pico constante, mesmo após um maior tempo de pré-concentração. Esse tempo é dependente da concentração de carbendazim em solução, pois valores mais elevados levam a estabilização do sinal em tempos menores.

Para as concentrações mais altas de 100,0 e 10,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de carbendazim é atingido em aproximadamente 10 min, com o início da formação de um platô na Figura 34B. Porém, para a concentração de 1,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de carbendazim, o tempo de equilíbrio pode ser observado apenas a partir de 15 min. Então para manter os mesmos preceitos para atingir um menor limite de detecção, adotou-se 15 min como tempo de pré-concentração.

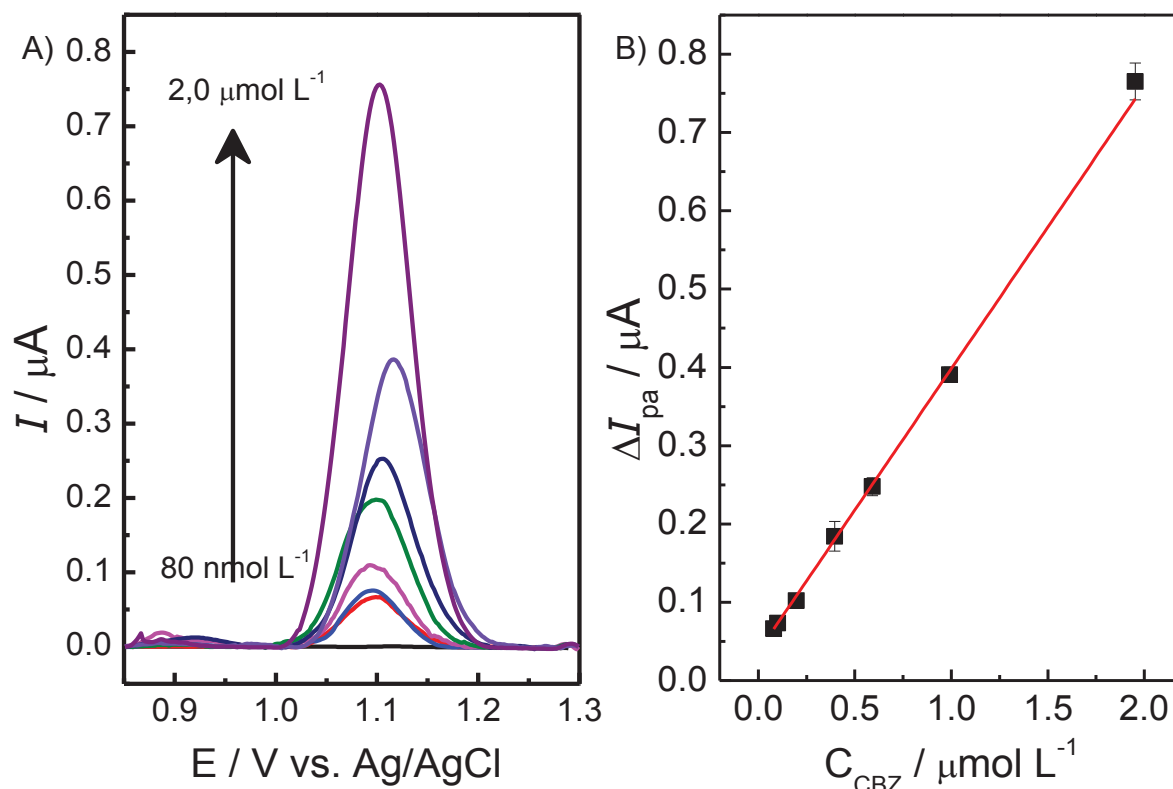
#### 4.2.6 Desenvolvimento do método analítico para a determinação de carbendazim

Após estabelecidos os melhores parâmetros e condições referentes a determinação de carbendazim, utilizando o eletrodo compósito modificado com resina catiônica (ECR), aplicou-se o método para verificar a região de resposta linear de concentração para este eletrodo (curva analítica). Foram feitas medidas voltamétricas com diferentes concentrações de CBZ que variaram de 80  $\text{nmol L}^{-1}$  a 2,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , conforme mostrados na Figura 35.

FIGURA 35 - A) VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL VARIANDO-SE A CONCENTRAÇÃO DE CARBENDAZIM, KCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2. LEITURA EM KCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,0,  $\Delta E_P = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta T_P = 50 \text{ ms}$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . B) RESPOSTAS VOLTAMÉTRICAS OBTIDAS



AQUISIÇÃO DAS CORRENTES DE PICO ( $I_{pa}$ ) COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EXTERNA DE CARBENDAZIM ( $n=3$ )



FONTE: O autor (2018).

Obteve-se uma dependência linear entre os sinais de corrente de pico em função da concentração de carbendazim pré-concentrada 80 nmol L<sup>-1</sup> a 2,0 μmol L<sup>-1</sup>, com um coeficiente de linearidade ( $R^2$ ) de 0,9987. A sensibilidade do método foi de 361,36 nA L μmol<sup>-1</sup>, obtida pela equação de reta:  $I_{pa} = 0,36136C_{CBZ} + 3,70665 \times 10^{-8}$ . Possibilitou-se calcular o LOQ de 65 nmol L<sup>-1</sup> e LD de 19 nmol L<sup>-1</sup> para o método. Os parâmetros de mérito obtidos foram concordantes com os encontrados na literatura, para determinação eletroquímica do carbendazim, com a Tabela 4 apresentando uma comparação diversos trabalhos.

Com base nos dados exibidos na Tabela 5, é possível observar que o sensor proposto com a metodologia desenvolvida apresenta limite de detecção e faixa linear de trabalho comparáveis a outros métodos.

TABELA 5 - CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DO SENSOR PROPOSTO EM COMPARAÇÃO COM OUTROS SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA CARBENDAZIM PREVIAMENTE RELATADOS

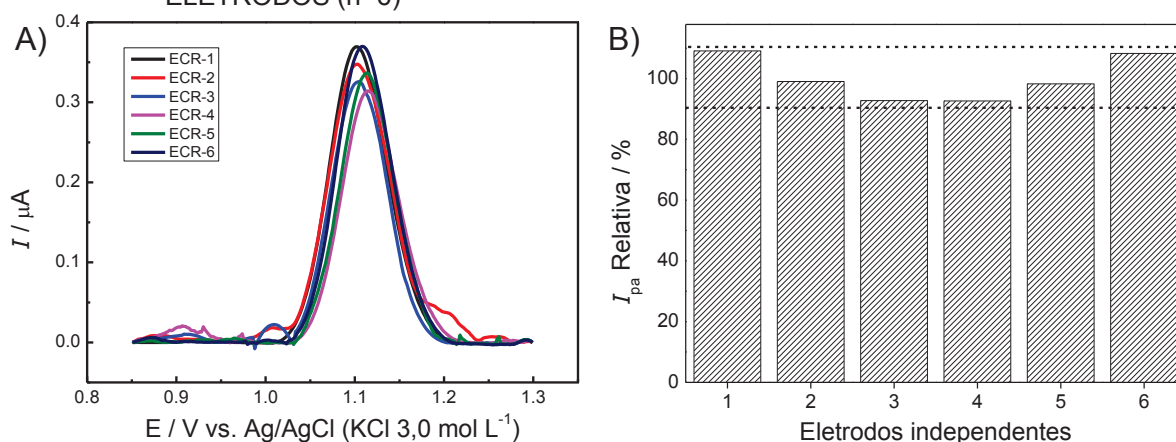
Sensor	Faixa linear	LOD	Ref
P-HCNFs	19,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 6,69 $\text{mg L}^{-1}$	7,27 $\mu\text{g L}^{-1}$	100
SiO <sub>2</sub> /MWCNT/GCE	38,2 a 764,7 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,056 $\mu\text{mol L}^{-1}$	102
SPE graphene-based	0,50 a 10,0 $\text{mg L}^{-1}$	0,11 $\text{mg L}^{-1}$	103
BDD electrode	95,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 2,87 $\text{mg L}^{-1}$	22,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	104
ZMCPE	19,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 0,45 $\text{mg L}^{-1}$	0,67 $\mu\text{g L}^{-1}$	105
MWNT-PMRE	38,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 1,93 $\text{mg L}^{-1}$	1,72 $\mu\text{g L}^{-1}$	106
ECR	15,3 a 382 $\mu\text{g L}^{-1}$	3,63 $\mu\text{g L}^{-1}$	Este trabalho

FONTE: O autor (2018).

#### 4.2.7 Estudo de Reprodutibilidade

Após a determinação dos parâmetros de mérito analítico, verificou-se a precisão entre medidas realizadas com diferentes eletrodos ( $n=6$ ), sendo que para cada eletrodo foi feita uma medida com a concentração de 1,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CBZ. A avaliação da precisão foi feita pela comparação entre as intensidades de corrente de oxidação do CBZ obtidas para cada medida. Os voltamogramas de cada medida e a correlação entre intensidade de corrente estão apresentados na Figura 36A e 36B, respectivamente.

FIGURA 36 - VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL COM 6 ELETRODOS DIFERENTES, NA CONCENTRAÇÃO DE 1,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  DE CARBENDAZIM, KCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,0. LEITURA EM KCl 0,10  $\text{mol L}^{-1}$ , pH 2,0,  $\Delta E_P = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta T_P = 50 \text{ ms}$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . B) COMPARAÇÃO DAS INTENSIDADES DE CORRENTE ANÓDICA PARA DIFERENTES ELETRODOS ( $n=6$ )



FONTE: O autor (2018).

Com a correlação entre as intensidades de corrente de pico anódico entre as medidas obteve-se um desvio padrão relativo de 7,2%, variando de 92,6% a 109,1% a corrente relativa, em relação à média. Estes resultados demonstram a boa precisão entre medidas realizadas com diferentes eletrodos construídos. Isso confere confiabilidade ao desenvolvimento do método proposto. O estudo de repetibilidade, com o emprego de uma mesma superfície não foi possível ser executado, uma vez que o ECR apresenta efeito de memória, de modo que ocorreria o acúmulo de corrente nas medidas consecutivas.

#### 4.2.8 Determinação de Carbendazim em amostras de suco de manga fortificadas

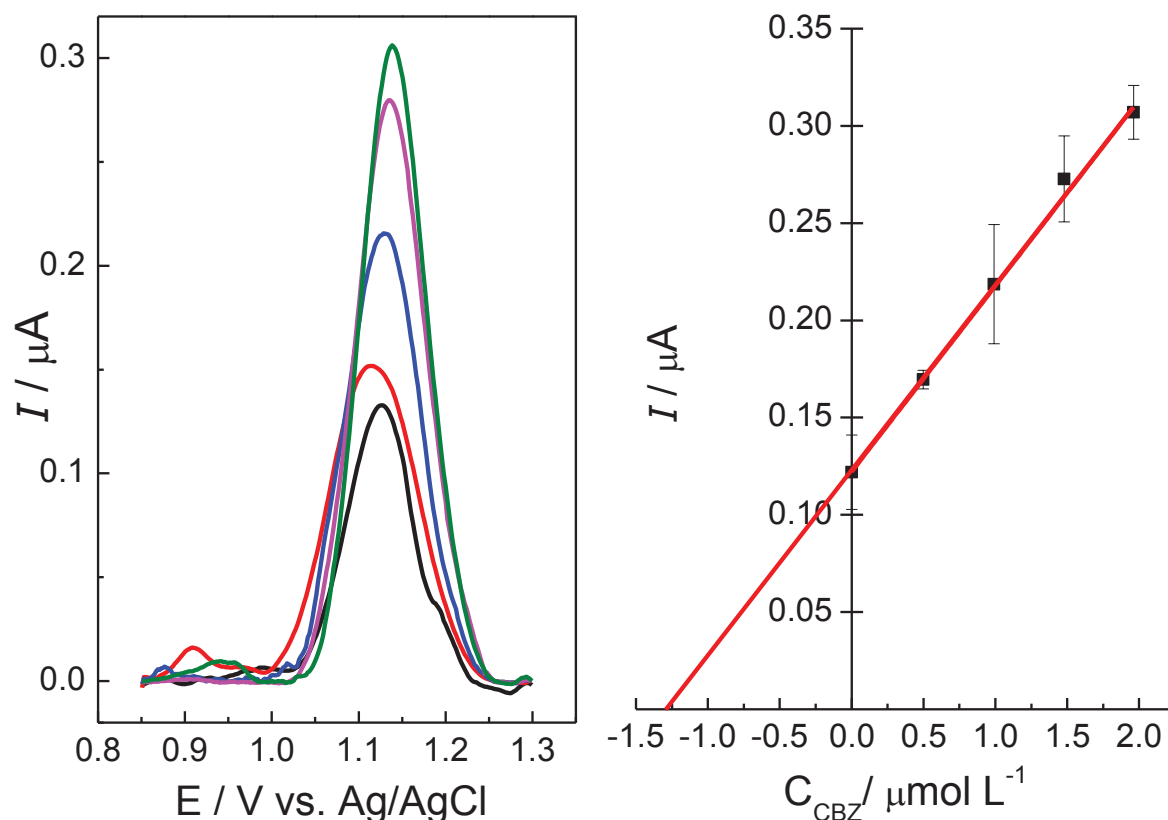
Com o objetivo de avaliar o método desenvolvido em amostras reais, aplicou-se a determinação de carbendazim em suco de fruta de manga fortificada em dois diferentes níveis de concentração, com base na quantidade máxima legislada para o Brasil de LMR de 2 ppm, e do proposto pela Organização Mundial da Saúde (WHO - *World Health Organization*) de LMR de 5 ppm (TABELA 6). A amostra de suco de manga foi fortificada com essas duas concentrações limite permitidas e determinada através de adição de padrão. Os voltamogramas referentes a curva de adição de padrão podem ser observados na Figura 37.

TABELA 6 – RESULTADOS PARA O ESTUDO DE RECUPERAÇÃO COM ADIÇÃO DE PADRAO DE CARBENDAZIM NAS CONCENTRAÇÕES DE 2,00 mg L<sup>-1</sup> E 5,00 mg L<sup>-1</sup> (n=3)

Legislação	Fortificação (mg L <sup>-1</sup> )	Valor encontrado (mg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
Brasil – (ANVISA)	2,00	1,99±0,80	99,72
Mundial (WHO)	5,00	4,89±0,53	97,77

FONTE: O autor (2018).

FIGURA 37 – VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL COM ADIÇÃO DA AMOSTRA (5,00 mg L<sup>-1</sup>) SEGUIDA DE ADIÇÕES CONSECUTIVAS DO PADRÃO DE CARBENDAZIM, KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH 2,0. LEITURA EM KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH 2,0,  $\Delta E_P = 50$  mV,  $\Delta T_P = 50$  ms,  $v = 5$  mV s<sup>-1</sup>. B) GRÁFICO DO MÉTODO DE ADIÇÃO PADRÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE CARBENDAZIM EM SUCO DE MANGA (n=3)



FONTE: O autor (2018).

Com base no estudo de recuperação de CBZ em amostras de suco de manga para a concentração de 5,00 mg L<sup>-1</sup> (limite recomendado pela WHO) (Figura 37B), é possível estimar a concentração de carbendazim na amostra fortificada, com uma recuperação de 99,72%. Para o segundo valor estudado, conforme a legislação brasileira de 2,00 mg L<sup>-1</sup>, o valor foi de 97,77%. Não foram encontrados valores de CBZ nas amostras antes da fortificação. Com estes resultados pode-se inferir que o método apresentou uma boa exatidão

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

As diversas caracterizações realizadas (morfológicas, espectroscópicas e eletroquímicas) revelaram que o uso da resina como suporte para íons cobre(II) permite a obtenção de um material extremamente estável com a distribuição homogênea e forte interação do cobre com toda a matriz polimérica, possibilitando a criação de sensor para glicose robusto e reproduzível.

O uso de uma resina de troca catiônica contendo cobre como modificador de eletrodos demonstrou ser promissor para desenvolver um catalisador altamente sensível e estável para construção de sensores. Esse material, em meio alcalino, foi capaz de promover a oxidação química da glicose, sem o uso de nenhum agente biológico (ex. enzimas).

O eletrodo de pasta de carbono modificado com a resina de troca iônica incorporada com Cu(II), pode ser aplicado para o desenvolvimento de sensor não-enzimático para glicose, para controle de níveis glicêmicos em plasma sanguíneo, por um procedimento mais simples que o atualmente empregado, o método Trinder.

Novos estudos demonstraram que a resina sem nenhum pré-tratamento apresentou potencial para ser aplicada para determinação de íons orgânicos em solução, como o carbendazim. Por conter os grupos de troca iônica, a resina Amberlite IR120H como um modificador, apresentou uma atividade de pré-concentração do analito, possibilitando desenvolver um método empregando uma microextração da amostra.

O segundo eletrodo proposto apresentou sensibilidade e limite de detecção satisfatórios e poderia ser empregado para a determinação de carbendazim em suco de manga.

## REFERÊNCIAS

- 1 - FRADEN - **Handbook of Modern Sensors Physics Designs and Applications**. 3 ed. San Diego: Springer, 2004.
- 2 - GRÜNDLER. **Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers**. Leipzig: Springer, 2007.
- 3 - WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 2. ed. New York: Wiley-VCH, 2000.
- 4 - STETTER, J. R.; PENROSE, W. R.; YAO, S. Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150 (2), p. S11-S16, 2003.
- 5 - BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: Wiley-VCH, 2000.
- 6 - LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, dec. 2006.
- 7 - KORYTA, J.; DVORAK, J; KAVAN, L. **Principles of electrochemistry**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1993.
- 8 - JOO, S.; BROWN, R. B. Chemical Sensors with Integrated Electronics. **Chem. Rev.**, v. 108 (2), p. 638-651, 2008.
- 9 - PEREIRA, A. C.; DE SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, 25, 6/A, p.1012, 2002.
- 10 - ADAMS, R.N., "CARBON PASTE ELECTRODES". **Anal. Chem.** 30(9): p. 1576-1576, 1958.
- 11 - SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. & CROUCH, S.R., **Fundamentos de química analítica**. 2006: Pioneira Thomson Learning.

12 - TEIXEIRA, M. F. S.; DOCKAL, E. R.; CAVALHEIRO, É. T. G. Sensor for cysteine based on oxovanadium(IV) complex of Salen modified carbon paste electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 106, 2, p.619, 2005.

13 - MASHHADIZADEH, M. H.; AFSHAR, E. Electrochemical investigation of clozapine at TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified carbon paste electrode and simultaneous adsorptive voltammetric determination of two antipsychotic drugs. **Electrochimica Acta**, 87, p.816, 2013.

14 - DIAB, N.; ABUZUHRI, A.; SCHUHMANN, W. Sequential-injection stripping analysis of nifuroxime using DNA-modified glassy carbon electrodes. **Bioelectrochemistry**, 61, p.57, 2003.

15 - DOMÍNGUEZ, E.; LAN, H. L.; OKAMOTO, Y.; HALE, P. D.; SKOTHEIM, T. A.; GORTON, L.; HAHN-HÄGERDAL, B. Reagent less chemically modified carbon paste electrode based on a phenothiazine polymer derivative and yeast alcohol dehydrogenase for the analysis of ethanol. **Biosensors and Bioelectronics**, 8, p.229, 1993.

16 - RAOOF, J. B.; AZIZI, N.; OJANI, R.; GHODRATI, S.; ABRISHAMKAR, M.; CHEKIN, F. Synthesis of ZSM-5 zeolite: Electrochemical behavior of carbon paste electrode modified with Ni(II) zeolite and its application for electrocatalytic oxidation of methanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, 36, 20, p.13295, 2011.

17 - ZHENG, J.; ZHOU, X. Sodium dodecyl sulfate-modified carbon paste electrodes for selective determination of dopamine in the presence of ascorbic acid. **Bioelectrochemistry**, 70, 2, p.408, 2007.

18 - THOMAS, T.; MASCARENHAS, R. J.; NETHRAVATHI, C.; RAJAMATHI, M.; KUMARA SWAMY, B. E. Graphite oxide bulk modified carbon paste electrode for the selective detection of dopamine: A voltammetric study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 659, 1, p.113, 2011.

19 - FLORES-ÁLVAREZ, J. M.; GONZÁLEZ, I.; GARCÍA-DE LA ROSA, L. A.; MANCILLA-PEÑA, F.; REYES-GÓMEZ, J. Carbon paste electrodes modified with biosolids, soils and biocomposites utilized to study the interaction between organic matter and copper. **Journal of Environmental Management**, 92, 3, p.448, 2011.

20 - INAMUDDIN; LUQMAN M. Ion Exchange Technology I: Theory and Materials. London: Springer, 2012.

21 - LIU, R.; ZHANG, Y.; DING, J.; WANG, R.; YU, M. Ion exchange resin immobilised 12-tungstophosphoric acid as an efficient and recoverable catalyst for the oxidative removal of organosulfur targetting at clean fuel. **Separation and Purification Technology**, v. 174, p. 84-88, 2017.

22 - WANG, B.; DONG, J.; CHEN, S.; WANG, L.; ZHU, J. ZnCl<sub>2</sub>-modified ion exchange resin as an efficient catalyst for the bisphenol-A production. **Chinese Chemical Letters**, v. 25 (11), p. 1423-1427, 2014.

23 - YAMAGUCHI, S.; MIYAMOTO, K.; YAHIRO, H. Catalytic oxidation of benzene to phenol with hydrogen peroxide over Fe-terpyridine complexes supported on a cation exchange resin. **Catalysis Communications**, v. 116, p. 1566-7367, 2018.

24 - WANG, T.; PAN, X.; BEN, W.; WANG, J.; HOU, P.; QIANG, Z. Adsorptive removal of antibiotics from water using magnetic ion exchange resin. **Journal of Environmental Sciences**, v. 52, p. 111-117, 2017.

25 - YOU, Y.; MOON, E.; HEO, I.; PARK, H.; HONG, J.; SUH, J. Preparation and characterization of porous carbons from ion-exchange resins with different degree of cross-linking for hydrogen storage. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 45, p. 164-170, 2017.

26 - MPENYANA-MONYATSI, L.; MTHOMBENI, N. H.; ONYANGO, M. S.; MOMBA, M. N. B. The effects of material loading and flow rate on the disinfection of pathogenic microorganisms using cation resin-silver nanoparticle filter system. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 100, p. 181-188, 2017.

27 - HAFUKA, A.; TAKITANI, A.; SUZUKI, H.; IWABUCHI, T.; TAKAHASHI M.; OKABE S.; SATOH, H. Determination of Cadmium in Brown Rice Samples by Fluorescence Spectroscopy Using a Fluoroionophore after Purification of Cadmium by Anion Exchange Resin. **Sensors**, 17, p. 229, 2017.

28 - ZAMBRZYCKA-SZELEWA, E.; LULEWICZ, M.; GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ, B. Simultaneous determination of rhodium and ruthenium by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, 133, p. 81–87, 2017.

29 - SKVORTSOVA, L.; TYO, A.; ZAKHAROVA, E.; SHELKOVNIKOV, V. Isolation of Mn(II), Fe(III), Cu(II) and Ni(II) ions on strongly acidic cation-exchange resins followed by determination of inorganic arsenic by anodic stripping voltammetry. **AIP Conference Proceedings 1772, 020014**, 2016.



30 - NOMNGONGO, P.; NGILA J. Hollow fiber solid phase microextraction coupled to square wave anodic stripping voltammetry for selective preconcentration and determination of trace levels of mercury in liquid fuel samples. **Journal of the Iranian Chemical Society**, 12 (12), p. 2141-2147, 2015.

31 - OLIVEIRA, P. R.; STRADIOTTO, N. R.; TANAKA A. A.; BERGAMINI, M. F. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Lead (II) and Cadmium (II) by Using a Carbon Nanotubes Paste Electrode Modified with Ion Exchange Synthetic Resin. **Current Analytical Chemistry**, 8 (4), p. 520-527, 2012.

32 - HERNÁNDEZ, L.; HERNÁNDEZ, P.; BLANCO, M.; SANCHEZ, M. Determination of copper(II) with a carbon paste electrode modified with an ion-exchange resin. **The Analyst**, 113 (1), p. 41-43, 1988.

32 - HARLAND, C. E. **Ion Exchange: Theory and Practice**, 2<sup>a</sup> ed. Cambridge:RSC Paperbacks, 1994.

33 - HERNÁNDEZ, L.; MELGUIZO, J.; BLANCO, M.; HERNÁNDEZ, P. Determination of cadmium(II) with a carbon paste electrode modified with an ion-exchange resin. **The Analyst**, 114 (3), p. 397-399, 1989.

34 - TSAI, D. et. al. A highly stable and sensitive chemically modified screen-printed electrode for sulfide analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 556 (1), jan. 2006, p. 145-150.

35 - LUPETTI, K.; VIEIRA, I.; VIEIRA, H.; FATIBELLO-FILHO, O. Electroregenerable anion-exchange resin with triiodide carbon paste electrode for the voltammetric determination of adrenaline. **The Analyst**, 127 (4), p. 525, 2002.

36 - LIDE, David R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 87 ed. Taylor and Francis: Boca Raton, 2007.

37 - HORI, Y.; TAKAHASHI, H.; YOSHINAMI, Y.; MURATA, A. Electrochemical Reduction of CO at a Copper Electrode. **The Journal of Physical Chemistry B**, 101 (36), p. 7075-7081 1997.

38 - CAMPBELL, F. W.; COMPTON, R. G. The use of nanoparticles in electroanalysis: an updated review. **Anal Bioanal Chem**, v. 396, p. 241-259, 2009.

39 - OLIVEIRA, Andréa M.; et. al. NO decomposition on mordenite-supported Pd and Cu catalysts, **Catalysis Communications**, v 8 (8), p. 1293-1297, 2007.

40 - JOHNSON, Robert C. Hyper-Rayleigh scattering studies of silver, copper, and platinum nanoparticle suspensions. **Chemical Physics Letters**, v. 356, p. 534–540, 2002.

41 - KOBAYASHI, Yoshio. Synthesis of metallic copper nanoparticles coated with polypyrrole. **Colloid Polym Sci**, v. 287, p. 877–880, 2009.

42 - AHMAD, R.; VASEEM, M.; TRIPATHY, N.; HAHN, Y. B. Wide linear-range detecting nonenzymatic glucose biosensor based on CuO nanoparticles inkjet-printed on electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 85 (1), p. 10448-10454, 2013.

43 - KHAN, R.; AHMAD, R.; RAI, P.; JANG, L. W.; YUN, J. H.; YU, Y. T.; HAHN, Y. B.; LEE, I. H. Glucose-assisted synthesis of Cu<sub>2</sub>O shuriken-like nanostructures and their application as nonenzymatic glucose biosensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 203, p. 471-476, 2014.

44 - QIANA L.; MAOA J.; TIANA X.; YUANB H.; XIAOA D. In situ synthesis of CuS nanotubes on Cu electrode for sensitive nonenzymatic glucose sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 176, p. 952-959, 2013.

45 - WANG, G.; HE, X.; WANG, L.; GU, A.; HUANG, Y.; FANG, B.; GENG, B.; ZHANG, X. Non-enzymatic electrochemical sensing of glucose. **Microchimica Acta**, v. 180 (3-4), p. 161-186, 2013.

46 - FLEISCHMANN, M.; KORINEK, K.; PLETCHER, D. The kinetics and mechanism of the oxidation of amines and alcohols at oxide-covered nickel, silver, copper, and cobalt electrodes. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, p. 1396-1403, 1972.

47 - MARIOLI J. M.; KUWANA, T. Electrochemical characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes. **Electrochimica Acta**, 37 (7), p. 1187-1197, 1992.

48 - XIE, Y.; HUBER, C. O. Electrocatalysis and amperometric detection using an electrode made of copper oxide and carbon paste. **Analytical Chemistry**, v. 63 (17), p. 1714-1719, 1991.

49 - WANG, J.; ZHANG, W. Fabrication of CuO nanoplatelets for highly sensitive enzyme-free determination of glucose. **Electrochimica Acta**. v. 56 (22), p. 7510-7516, 2011.

50 - LV, J.; KONG, C.; XU, Y.; YANG, Z.; ZHANG, X.; YANG, S.; MENG, G.; BI, J.; LI, J.; YANG, S. Facile synthesis of novel CuO/Cu<sub>2</sub>O nanosheets on copper foil for high sensitive nonenzymatic glucose biosensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**. v. 248, p. 630-638, 2017.

51 - YANG, J.; JIANG, L.; ZHANG, W.; GUNASEKARAN, S. A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on a simple two-step electrodeposition of cupric oxide (CuO) nanoparticles onto multi-walled carbon nanotube arrays. **Talanta**, v. 82 (1), p. 25-33, 2010.

52 - ENSAFI, A. A.; ABARGHOUI, M. M.; REZAEI, B. A new non-enzymatic glucose sensor based on copper/porous silicon nanocomposite. **Electrochimica Acta**. v. 123, p. 219-226, 2014.

53 - CABALLERO, B. **Encyclopedia of Human Nutrition**, 3a ed. Academic Press:Waltham, 2013.

54 - WILSON, R.; TURNER, A.P.F. Glucose oxidase: an ideal enzyme. **Biosens. Bioelectron**. v. 7(3), p. 165-185, 1992.

55 - LENNARZ, W. J.; LANE, M. D. **Encyclopedia of Biological Chemistry**, Elsevier:New York, 2004.

56 - BRASIL, Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Atenção Básica. **DIABETES MELLITUS, Cadernos de Atenção Básica - n.º 16**. Brasília: Ministério da Saúde, 2006. Série A. Normas e Manuais Técnicos.

57 - SUMITA, N. M.; ANDRIOLO, A. Importância da determinação da hemoglobina glicada no monitoramento do paciente portador de diabetes mellitus. **J. Bras. Patol. Med. Lab.**, Rio de Janeiro, v. 42, n. 3, 2006.

58 - CORDOVA, C. M. M.; VALLE, J. P.; YAMANAKA, C. N.; CORDOVA, M. M. Determinação das glicemias capilar e venosa com glicosímetro versus dosagem laboratorial da glicose plasmática. **J. Bras. Patol. Med. Lab.**, v. n.5, p. 378-384, 2009.

59 - YAZAWA, N.; ONO, J.; YOSHIMURA, H.; KIMURA, S. Influence of nonspecific reaction on determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using Trinder reagents, **Clinica Chimica Acta**, v 360, (1–2), p. 52-59, 2005.

60 - TRINDER, P. Determination of Glucose in Blood Using Glucose Oxidase with an Alternative Oxygen Acceptor. **Ann Clin Biochem**, 6, p. 24-27, 1969.

61 - VALENZUELA, H. L. D.; ORTÍZ R. L. R. Estabilidad de la glucosa oxidasa en sistemas amorfos formados por los disacáridos sacarosa, maltosa y trehalosa. **Quím. Nova**, v. 30, n. 7, p. 1633-1637, 2007.

62 - CLARK, L. C.; LYONS, C. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. **Annals of the New York Academy of Sciences**, 102, 29–45, 1962.

63 - RAHMAN, M. M.; AHAMMAD A. J. S.; JIN, J.-H.; AHN S.J.; LEE J.-J. A Comprehensive Review of Glucose Biosensors Based on Nanostructured Metal-Oxides. **Sensors**. v. 10(5), p. 4855-4886, 2010.

64 - WANG, J. Electrochemical Glucose Biosensors. **Chem. Rev.**, v. 108 (2), p. 814–825. 2008.

65 - WILSON, R.; TURNER, A.P.F. Glucose oxidase: an ideal enzyme. **Biosens. Bioelectron**. v. 7(3), p. 165-185, 1992.

66 - PARK, S.; BOO, H.; CHUNG, T. D. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors, **Analytica Chimica Acta**, v. 556 (1), p. 46-57, 2006.

67 - CAETANO, F. R.; FELIPPE, L. B.; ZARBIN, A. J. G.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H. Gold nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes produced by biphasic modified method and dopamine sensing application. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 243, 43-50, 2017.

68 - OLIVEIRA, P. R.; OLIVEIRA, M. MOHALLEM ZARBIN, A. J. G.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H. Flow injection amperometric determination of isoniazid using a screen-printed carbon electrode modified with silver hexacyanoferrates nanoparticles. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 171-172, p. 795-802, 2012.

69 - NANTAPHOL, S.; WATANABE, T.; NOMURA, N.; SIANGPROH, W.; CHAILAPAKUL, O.; EINAGA, Y. Bimetallic Pt–Au nanocatalysts electrochemically

deposited on boron-doped diamond electrodes for nonenzymatic glucose detection. **Biosens. Bioelectron.** v. 98, p. 76-82, 2017.

70 - PAPI, M. A. P.; CAETANO, F. R.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H. Facile synthesis of a silver nanoparticles/polypyrrole nanocomposite for non-enzymatic glucose determination. **Materials Science and Engineering C.** v. 75, p. 88-94, 2017.

71 - KANG, L.; HE, D.; BIE, L.; JIANG, P. Nanoporous cobalt oxide nanowires for non-enzymatic electrochemical glucose detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 220, p. 888-894, 2015.

72 - LI, S.; XIA, N.; LV, X.; ZHAO, M.; YUAN, B.; PANG, H. A facile one-step electrochemical synthesis of graphene/NiO nanocomposites as efficient electrocatalyst for glucose and methanol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 190, p. 809-81, 2014.

73 - LI, J.; ZHANG, Y.; HU, N.; KONG, Y.; JIN, C.; XI, Z. Binding of carbendazim to bovine serum albumin: Insights from experimental and molecular modeling studies. **Journal of Molecular Structure**, 1139, p. 303-307, 2017.

74 - DAVIDSE, L. Benzimidazole Fungicides: Mechanism of Action and Biological Impact. **Annual Review of Phytopathology**, 24, (1), p. 43-65, 1986.

75 - RAMA, E.; BORTOLAN, S.; VIEIRA, M.; GERARDIN, D.; MOREIRA, E. Reproductive and possible hormonal effects of carbendazim. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, 69 (3), p. 476-486, 2014.

76 - WANG, Z.; WANG, Y.; GONG, F.; ZHANG, J.; HONG, Q.; LI, S. Biodegradation of carbendazim by a novel actinobacterium *Rhodococcus jialingiae* djl-6-2. **Chemosphere**, 81 (5), p. 639-644, 2010.

77 - EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA). The 2010 European Union Report on Pesticide Residues in Food. **EFSA Journal**, 11 (3), p. 3130, 2013.

78 - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA)** – Relatório das análises de amostras monitoradas no período de 2013 a 2015. Brasília, 2016.

79 - CHEN, M.; ZHAO, Z.; LAN, X.; CHEN, Y.; ZHANG, L.; JI, R.; WANG, L. Determination of carbendazim and metiram pesticides residues in reapeeseed and

peanut oils by fluorescence spectrophotometry. **Measurement**, 73, p. 313-317, 2015.

80 - POURREZA, N.; RASTEGARZADEH, S.; LARKI, A. Determination of fungicide carbendazim in water and soil samples using dispersive liquid-liquid microextraction and microvolume UV-vis spectrophotometry. **Talanta**, 134, p. 24-29, 2015.

81 - SUBHANI, Q.; HUANG, Z.; ZHU, Z.; ZHU, Y. Simultaneous determination of imidacloprid and carbendazim in water samples by ion chromatography with fluorescence detector and post-column photochemical reactor. **Talanta**, 116, 127-132, 2013.

82 - MA, C.; ZHANG, J.; HONG, Y.; WANG, Y.; CHEN, X. Determination of carbendazim in tea using surface enhanced Raman spectroscopy. **Chinese Chemical Letters**, 26 (12), p. 1455-1459, 2015.

83 - SINGH, S.; FOSTER, G.; KHAN, S. Determination of thiophanate methyl and carbendazim residues in vegetable samples using microwave-assisted extraction. **Journal of Chromatography A**, 1148 (2), p. 152-157, 2007.

84 - MAXIMIANO, E.; LIMA, F.; CARDOSO, C.; ARRUDA, G. Modification of carbon paste electrodes with recrystallized zeolite for simultaneous quantification of thiram and carbendazim in food samples and an agricultural formulation. **Electrochimica Acta**, 259, p. 66-76, 2018.

85 - AKKARACHANCHAINON, N.; RATTANAWALEEDIROJN, P.; CHAILAPAKUL, O.; RODTHONGKUM, N. Hydrophilic graphene surface prepared by electrochemically reduced micellar graphene oxide as a platform for electrochemical sensor, **Talanta**, 165, p. 692-701, 2017.

86 - NOYROD, P.; CHAILAPAKUL, O.; WONGSAWAT, W.; CHUANUWATANAKUL, S. The simultaneous determination of isoproturon and carbendazim pesticides by single drop analysis using a graphene-based electrochemical sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 719, p. 54-59, 2014.

87 – Ya, Y.; Jiang, C.; Mo L.; Li, T.; Xie, L.; He, J.; Tang, L.; Ning, D.; Yan, F. Electrochemical Determination of Carbendazim in Food Samples Using an Electrochemically Reduced Nitrogen-Doped Graphene Oxide-Modified Glassy Carbon Electrode. **Food Analytical Methods**, v. 10 (5), p. 1479-1487, 2017.

88 - DONADIO, L. C.; NACHTIGAL, J. C.; SACRAMENTO, C. K. **Frutas exóticas**. Jaboticabal: Funep, 1998.

89 - PINTO, A. C. Q. A produção, o consumo e a qualidade da manga no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 24, (3), p. 1, 2002.

90 - Menezes Filho, A.; Santos, F N.; Pereira, P. A. P. Development, validation and application of a methodology based on solid-phase micro extraction followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (SPME/GC–MS) for the determination of pesticide residues in mangoes. **Talanta**, v. 81 (1–2), p. 346-354, 2010.

91 - DROOG, J. M M.; LDERLIESTEN, C. A.; ALDERLIESTEN, P. T.; BOOTSMA, G. A. Initial stages of anodic oxidation of polycrystalline Copper electrodes in alkaline solution. **J. Electroanal. Chem.**, 111, p. 61-70, 1980.

92 - ABD EL HALEEM, S. M.; ATEYA, B. G. Cyclic voltammetry of copper in sodium hydroxide solutions. **J. Electroanal. Chem.**, 117, p. 309-319, 1981.

93 - ROZSYPAL, J.; RIMAN, D.; HALOUZKA, V.; OPLETAL, T.; JIROVSKY, D.; PRODRUMIDIS, M.; HRBAC, J. Use of interelectrode material transfer of nickel and copper-nickel alloy to carbon fibers to assemble miniature glucose sensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 816, p. 45-53, 2018.

94 - BALASUBRAMANIAN, P.; VELMURUGAN, M.; CHEN, S-M.; HWA, K-Y. Optimized electrochemical synthesis of copper nanoparticles decorated reduced graphene oxide: Application for enzymeless determination of glucose in human blood. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 807, p. 128-136, 2017.

95 - MARTÍN-YERGA, D.; CARRASCO-RODRÍGUEZ, J.; FIERRO, J. L. G.; ALONSO, F. J. G.; COSTA-GARCÍA, A. Copper-modified titanium phosphate nanoparticles as electrocatalyst for glucose detection. **Electrochimica Acta**, 229, p. 102-111, 2017.

96 - ZANG, G.; HAO, W.; LI, X.; HUANG, S.; GAN, J.; LUO, Z.; ZHANG, Y. Copper nanowires-MOFs-graphene oxide hybrid nanocomposite targeting glucose electro-oxidation in neutral medium. **Electrochimica Acta**, 277, p. 176-184, 2018.

97 - ZHENG, W.; HU, L.; LEE, L. Y. S.; WONG, K-Y. Copper nanoparticles/polyaniline/graphene composite as a highly sensitive electrochemical glucose sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 781, p. 155-160, 2016.



98 - NAIK, K. K.; SAHOO, S.; ROUT, C. S. Facile electrochemical growth of spinel copper cobaltite nanosheets for non-enzymatic glucose sensing and supercapacitor applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, 244, p. 226-234, 2017.

99 - TANG, Y.; LIU, Q.; YANG, X.; WEI, M.; ZHANG, M. Copper oxide coated gold Nanorods like a film: A facile route to nanocomposites for electrochemical application. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 806, p. 8-14, 2017.

100 - CUI, R.; XU, D.; XIE, X.; YI, Y.; QUAN, Y.; ZHOU, M.; GONG, J.; HAN, Z.; ZHANG, G. Phosphorus-doped helical carbon nanofibers as enhanced sensing platform for electrochemical detection of carbendazim. **Food Chemistry**, v. 221, p. 457-463, 2017.

101 - CHEMICALIZE. Chemicalize Instant Cheminformatics Solutions. **Carbendazim, properties and microspeciation in aqueous solution as a function of pH**. Disponível em: <https://chemicalize.com/app/calculation/carbendazim>. Acesso em 01 ago 2018.

102 - RAZZINO, C. A.; SGOBBI, L. F.; CANEVARI, T. C.; CANCINO, J.; MACHADO, S. A. S. Sensitive determination of carbendazim in orange juice by electrode modified with hybrid material. **Food Chemistry**, v. 170, p. 360-365, 2015

1013 - NOYROD, P.; CHAILAPAKUL, O.; WONSAWAT, W.; CHUANUWATANAKUL, S. The simultaneous determination of isoproturon and carbendazim pesticides by single drop analysis using a graphene-based electrochemical sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 719, p. 54-59, 2014.

104 - FRANÇA, R. F.; OLIVEIRA, H. P. M.; PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L. Electroanalytical determination of carbendazim and fenamiphos in natural waters using a diamond electrode. **Diamond and Related Materials**, v. 27-28, p. 54-59, 2012.

105 - MAXIMIANO, E. M.; LIMA, F.; CARDOSO, C. A. L.; ARRUDA, G. J. Modification of carbon paste electrodes with recrystallized zeolite for simultaneous quantification of thiram and carbendazim in food samples and an agricultural formulation. **Electrochimica Acta** v. 259, p. 66-76, 2018.

106 - LI, J.; CHI, Y. Determination of carbendazim with multiwalled carbon nanotubes-polymeric methyl red film modified electrode. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 93 (3), p. 101-104, 2009.



## ANEXO 1

UNIVERSIDADE FEDERAL DO  
PARANÁ - SETOR DE  
CIÊNCIAS DA SAÚDE/ SCS -



## PARECER CONSUBSTANCIADO DO CEP

## DADOS DO PROJETO DE PESQUISA

**Título da Pesquisa:** Construção e Avaliação de um Eletrodo Modificado com Cu (II) Imobilizado em Resina de Troca Catiônica para a Determinação Não-Enzimática de Glicose em Sangue e/ou Plasma sanguíneo

**Pesquisador:** Luiz Humberto Marcolino Junior

**Área Temática:**

**Versão:** 2

**CAAE:** 57343516.3.0000.0102

**Instituição Proponente:** Programa de pós graduação em química

**Patrocinador Principal:** Financiamento Próprio

## DADOS DO PARECER

**Número do Parecer:** 1.671.684

**Apresentação do Projeto:**

O projeto tem com título “Construção e Avaliação de um Eletrodo Modificado com Cu (II) Imobilizado em Resina de Troca Catiônica para a Determinação Não-Enzimática de Glicose em Sangue e/ou Plasma sanguíneo” e está sob orientação do Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Jr. do Departamento de Química da UFPR. E tem como colaboradores o Prof.Dr. Márcio Fernando Bergamin e o aluno de doutorado Maurício Alberto Poletti Papi.

A deficiência na absorção de glicose resulta no aparecimento da diabetes mellitus, uma doença crônica provocada por uma deficiência na produção do hormônio insulina pelo pâncreas. Isto ocorre por causa da produção nula da insulina pelas células beta das ilhotas de Langerhans no pâncreas (diabetes Tipo I), ou por causa de uma resistência relativa dos tecidos ao hormônio e/ou diminuição da secreção de insulina (diabetes Tipo II). Assim, a diabetes mellitus resulta em elevadas concentrações de glicose no sangue, hiperglicemia. Frequentemente, há distúrbios associados ao metabolismo de gordura e proteínas, e perturbações na produção de vários outros hormônios. Além das anormalidades metabólicas graves resultantes, a diabetes em longo prazo, muitas vezes, se caracteriza pelo desenvolvimento de complicações que incluem danos irreversíveis para o rim, retina, sistema nervoso, e sistema cardiovascular.

**Endereço:** Rua Padre Camargo, 285 - Térreo

**Bairro:** Alto da Glória

**CEP:** 80.060-240

**UF:** PR

**Município:** CURITIBA

**Telefone:** (41)3360-7259

**E-mail:** cometica.saude@ufpr.br

---

**COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA DO SCS/UFPR**

---

**RELATÓRIO DE CONCLUSÃO DO ESTUDO**

**Nº Parecer Consubstânciado:** 1.671.684

**Título do Projeto:** Construção e Avaliação de um Eletrodo Modificado com Cu (II) Imobilizado na Resina de Troca Catiônica para a Determinação da Não-Enzimática da Glicose em Sangue e/ou Plasma Sanguíneo.

**Local onde foi realizado:** UFPR - Departamento de Química, no Laboratório de Sensores Eletroquímicos (LabSense)

**Autor:** Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino-Júnior

**Colaboradores:** Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini  
Maurício Alberto Poletti Papi

DATA DA APROVAÇÃO: 10/08/2016

DATA DO INÍCIO DA PESQUISA: 10/08/2016

DATA DA CONCLUSÃO DA PESQUISA: 28/02/2017

---

**RELATÓRIO DE CONCLUSÃO:****Projeto:**

Construção e Avaliação de um Eletrodo Modificado com Cu (II) Imobilizado na Resina de Troca Catiônica para a Determinação da Não-Enzimática da Glicose em Sangue e/ou Plasma Sanguíneo.

**Metodologia:**

Objetivo - Desenvolvimento uma nova metodologia de análise para a determinação direta de glicose em plasma sanguíneo empregando o sensor eletroquímico o eletrodo de pasta de carbono modificado resina de troca iônica incorporada com cobre (II).

Local - As amostras de plasma foram coletadas no Laboratório de Análises Clínicas São José Ltda. na Unidade Jardim das Américas. As análises foram realizadas no Laboratório de Sensores Eletroquímicos – UFPR.

Coleta e análises – Foram realizadas coletas em dois dias diferentes: 09/01/2017 coleta de 1 sujeito; e 18/01/2017 coleta de 2 sujeitos; um total de 3 participantes. As análises foram realizadas nos mesmos dias, após a coleta.

## Resultados:

Para a verificação da viabilidade do uso de uma resina de troca catiônica incorporada com Cu (II) para a construção de um sensor para a determinação de glicose, previamente já foram estudadas e avaliados estatisticamente todos os parâmetros de confecção do eletrodo e da metodologia analítica empregada, como já apresentado no Projeto Detalhado - Anexo 1 (segue cópia), onde todos os parâmetros puderam ser avaliados *in vitro* sem o uso de material biológico.

Com o âmbito apenas para verificar uma futura aplicação do sensor para o desenvolvimento de um novo procedimento de determinação glicolítica que foi proposto este projeto, analisou-se as amostras de plasma sanguíneo de 3 participantes em quintuplicata (Tabela 1).

Foi possível a obtenção da correlação exata e precisa da concentração de glicose sanguínea com a utilização do sensor proposto, correlato com os resultados obtidos pelo Laboratório de Análises Clínicas São José Ltda.

Tabela 1 – Determinação glicose em plasma sanguíneo (n=5)

Amostra	Determinação por glicosímetro (mg dL <sup>-1</sup> )	Determinação pelo método proposto (mg dL <sup>-1</sup> )	Erro (%)
1	95	95,44 ± 4,36	0,69
2	84	90,00 ± 6,76	6,67
3	97	105,00 ± 7,07	7,62

Por decisão interna apenas 3 participantes avaliados já foram suficientes para satisfazer esta investigação prévia, em que o real propósito é o funcionamento do eletrodo como sensor para glicose.

## Conclusão

Obteve uma correlação precisa entre o método padrão e o método proposto, sendo uma possível nova alternativa para controle de níveis glicêmicos em plasma sanguíneo, por um procedimento mais simples que o atualmente empregado. Como objetivo principal, obteve indício que a Resina incorporada com Cu (II) pode ser usado como um modificar de eletrodo de pasta de carbono, sendo possível atingir

(sem efeito de matriz) uma resposta concomitante entre o eletrodo proposto e o método padrão

### **Adendo**

Para a confecção do Projeto de pesquisa, foram solicitados o envolvimento de 10 participantes voluntários para o estudo. Porém, devido a simplicidade do método e cerne do projeto apenas foram necessários 3 participantes para a realização do tratamento estatístico, para apenas avaliar a viabilidade da aplicação da resina de troca catiônica com Cobre (II) para o desenvolvimento de uma nova metodologia.

## ANEXO 2

**ROHM and HAAS** 
**LENNTECH** WATER TREATMENT AND Air purification

**LENNTECH**

info@lenntech.com

www.lenntech.com

Tel. +31-15-261.09.00

Fax. +31-15-261.62.89

## PRODUCT DATA SHEET

**AMBERLITE™ IR120 H**
**Industrial Grade Strong Acid Cation Exchanger**

AMBERLITE IR120 H resin is a gel type strongly acidic cation exchange resin of the sulfonated polystyrene type. It is used for water demineralisation (in H<sup>+</sup> form) in co-flow regenerated units.

AMBERLITE IR120 H resin is an excellent general purpose cation exchange resin that can be used for a wide variety of water demineralisation applications.

**PROPERTIES**

Physical form _____	Amber spherical beads
Matrix _____	Styrene divinylbenzene copolymer
Functional group _____	Sulfonic acid
Ionic form as shipped _____	H <sup>+</sup>
Total exchange capacity <sup>[1]</sup> _____	≥ 1.80 eq/L (H <sup>+</sup> form)
Moisture holding capacity <sup>[1]</sup> _____	53 to 58 % (H <sup>+</sup> form)
Shipping weight _____	800 g/L
Particle size	
Uniformity coefficient <sup>[1]</sup> _____	≤ 1.8
Harmonic mean size <sup>[1]</sup> _____	0.620 to 0.830 mm
< 0.300 mm <sup>[1]</sup> _____	2 % max
Maximum reversible swelling _____	Na <sup>+</sup> → H <sup>+</sup> ≤ 11 %

<sup>[1]</sup> Contractual value

Test methods available upon request.

**SUGGESTED OPERATING CONDITIONS**

Maximum operating temperature _____	135 °C
Minimum bed depth _____	700 mm
Service flow rate _____	5 to 40 BV*/h
Regeneration	
Regenerants _____	HCl          H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Level (g/L) _____	50 to 150    60 to 240
Concentration (%) _____	5 to 8        0.7 to 6
Minimum contact time _____	30 minutes
Slow rinse _____	2 BV at regeneration flow rate
Fast rinse _____	2 to 4 BV at service flow rate

\* 1 BV (Bed Volume) = 1 m<sup>3</sup> solution per m<sup>3</sup> resin